PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1940 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1940 — 41. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Seemann, Das Weitwinkeldiagramm mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen als reziprokes Netzbild des Atomgewebes von Kristallen. Mit Tafel IV—X. S. 365.

H. Schüler, H. Gollnow u. A. Woeldike, Über die Erzeugung von Emissionsspektren organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung. Mit Tafel XI. S. 381.

H. H. Keller, Ultraschallabsorption in Gasen. S. 386.

Besprechungen:

H. W. Droste, Die Lösung angewandter Differentialgleichungen mittels Laplacescher Transformation. S. 393.

H. Ertel, Elemente der Operatorenrechnung mit geophysikalischen Anwendungen. S. 393.

K. W. Wagner, Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik. S. 393.

E. Lohr, Vektor- und Dyadenrechnung für Physiker und Techniker. S. 394.

A. Mittasch, Schopenhauer und die Chemie. S. 394.

Ost-Rassow, Lehrbuch der chemischen Technologie. S. 395.

E. Stenger und H. Staude, Fortschritte der Photographie II. S. 395.

A. Thum und H.-R. Jacobi, Mechanische Festigkeit von Phenol-Formaldehyd-Kunststoffen. S. 395.

The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Theorie, Konstruktion und Ergebnisse). S. 396.

G. Kirsch, Geomechanik. S. 396.

Nachrichten. S. 396.

ABHANDLUNGEN

Das Weitwinkeldiagramm mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen als reziprokes Netzbild des Atomgewebes von Kristallen

Von H. Seemann

Mit Tafel IV—X

Unter den in den letzten 25 Jahren veröffentlichten Arbeiten des Verfassers[1]) über die „vollständigen Spektraldiagramme" und die Weitwinkeldiagramme sind die ältesten und die jüngsten zum Verständnis der vorliegenden geometrischen Behandlung des reziproken bzw. hyperbolisch-inversen Charakters der Diagramme nicht ganz entbehrlich, zumal ihr geometrischer Inhalt auch in keinem Lehrbuch oder einer Monographie wiedergegeben wurde. Die folgenden Ergebnisse dürften wohl überzeugen, daß auch die Anwendung nicht alltäglicher geometrischer Begriffe, z. B. der Konfigurationen, heute kein hinreichender Grund mehr sein sollte, den physikalischen Inhalt und die geometrischen Methoden der Arbeiten aus den Lehrbüchern auszuschließen oder sie erst dann aufzunehmen, wenn andere Autoren der letzten Jahre sie sich zu eigen machen.

Wie mehrfach dargelegt wurde, sind Weitwinkeldiagramme ebene Abbildungen ebener Orthogonalschnitte von kristallographischen Zonen (Bündel äquidistanter Ebenenscharen, vgl. K in Fig. 1). Die in der Kristallographie

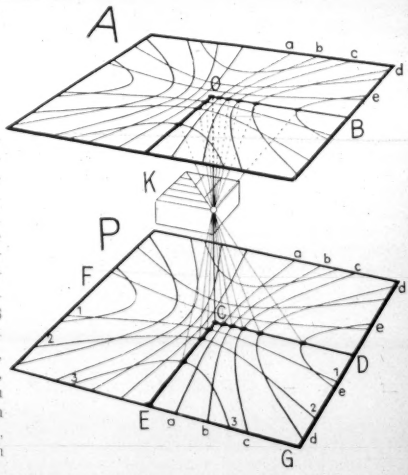


Fig. 1. Schematische Anordnung des Weitwinkelverfahrens ohne die feste und die rotierende Blende. Der Kristall K und die photographische Platte P sind starr miteinander verbunden. Nur die Punkte der Hyperbeln auf der monochromatisch strahlenden Leuchtebene A sind bilderzeugend wirksam. Sie projizieren bei der symmetrischen Anordnung der Figur ein identisches Bild auf P, das aber durch schiefe Spiegelung vom rechten oberen zum linken unteren Halbast der orthogonal entsprechenden Hyperbel entsteht. Nur die eingezeichneten Projektionsstrahlen der Scheitelpunkte liegen in Hauptebenen.

1) H. Seemann, Ann. d. Phys. (IV) **53**, 461 bis 941, 1917; Physik. Zeitschr. **20**, 169—175, 1919; Berichte d. Naturforsch.-Ges. Freiburg **35**, 134 bis 161, 1937; Ergebn. d. techn. Röntgenkunde **6**, 186 bis 209, 1938.

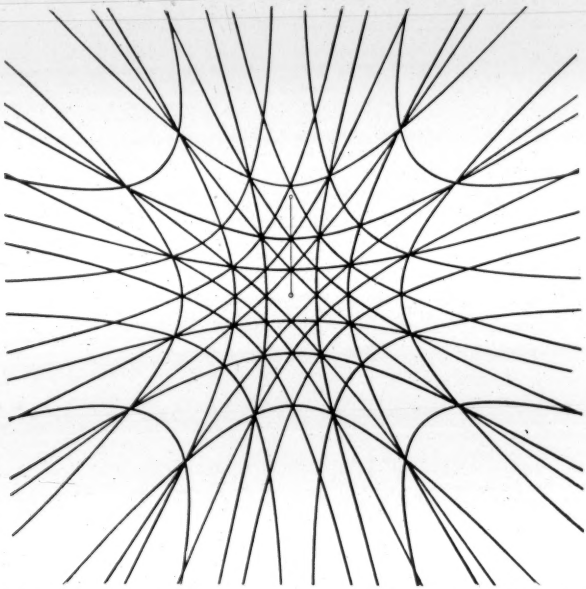


Fig. 2. Vierfaches Hyperbelbüschel mit einem Parameter (gemeinsame kleine Halbachse) von 10 mm. Der Bildwinkel umfaßt demnach 140°. Bei Weitwinkelaufnahmen können höchstens 70° ausgenutzt werden, wenn das Erscheinen von Nebenzonen vermieden werden soll. Die vier Hyperbelscharen repräsentieren (001) und (011), z. B. von Steinsalz.

übliche Bezeichnung „Projektion" statt „Schnitt" ist nur bedingt zulässig, weil bei einer Projektion auch die gesamte Punktstruktur der kristallographischen Netzebenen im Bilde erscheinen müßte, was nicht der Fall ist.

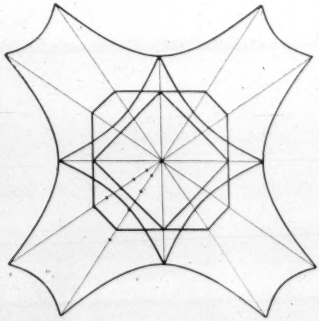


Fig. 3. Entzerrung zweier Hyperbelbogenblätter aus Fig. 2 durch Umzeichnen mit Hilfe von hyperbolisch und linear geteilten Radiusvektoren.

Da das Weitwinkeldiagramm, abgesehen von einer schwach hyperbolischen Verzerrung Fig. 2–4), ein geometrisch reziprokes Netzbild der Zonenschnittfigur ist, soll es — unseres Wissens erstmalig — unternommen werden, die für den vorliegenden Fall wichtigsten reziproken, polaren und normalen Beziehungen und Transformationen von Punktgittern, Netzen und

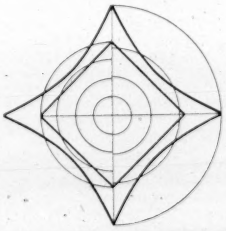


Fig. 4. Entzerrung eines hyperbolisch verzerrten Quadrates aus Fig. 2 durch Umzeichnen des in ein hyperbolisches Polarkoordinatennetz eingetragenen Hyperbelblattes in ein lineares (gewöhnliches) Polarkoordinatennetz.

Geweben kurz zu beschreiben und dabei schon durch die Neuordnung der Nomenklatur zu unterstreichen, daß das sog. „reziproke Gitter" der analytischen Kristallographie keinerlei reziproke Baumerkmale besitzt, sondern mit dem Originalgitter identisch ist und nicht einmal spiegelbildlich zu jenem liegt. Reziproke Eigenschaften können nur in seiner Drehlage von 90° gegen das in der gleichen Ebene liegende Original gesucht werden. Bekanntlich geht aber analytisch die reziproke Beziehung zweier vereinigten ebenen Felder (vgl. Fig. 11) in die polare über, wenn die beiden betrachteten reziprok aufeinander bezogenen Gebilde identisch werden, sich dann also nur noch durch ihre Drehlage erkennbar voneinander unterschieden. Da der Parameter (Vergrößerungsfaktor) der dualen Gebilde sich nicht geometrisch normieren läßt, wie unten ausführlich gezeigt wird, ist es – schon aus didaktischen Gründen – richtiger, die seit Bravais und Graßmann gebräuchliche Bezeichnung „polar" in ihre Rechte wieder einzusetzen ohne Rücksicht darauf, ob die Normierung des Parameters sich nur auf die Gaußsche Flächenkonstanz (siehe unten) aller Zellformen mit Punktecken stützt oder noch willkürliche physikalische Faktoren enthält. Nur zur Vermeidung des Mißverständnisses, daß „wieder ein neues Gitter" eingeführt werden müsse, wird statt „polar" oder „normal" die kombinierte Benennung „polar-reziprok" benutzt werden. Sie soll „nicht eigentlich reziprok" bedeuten.

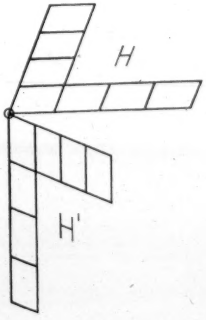


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt diese polar-reziproke Beziehung der Netze H und H', die durch einfache 90°-Drehung zur Deckung gebracht werden können, sich also morphologisch auch dann nicht voneinander unterscheiden, wenn man sie verschieden groß macht. Dagegen ist Fig. 6 ein Paar wirklich reziproker Netze. Das gestrichelte und das ausgezogene kann nur durch Umklappung um die Winkelhalbierende als Klappachse zur Deckung gebracht werden oder, was dasselbe

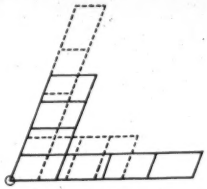


Fig. 6.

ist, durch Planspiegelung. Es ist zeichnerisch durch Vertauschung der beiden im Nullpunkt zusammenstoßenden Seiten der Elementarzelle, also durch Inversion der Achsenmaßstäbe (reziproke Achsen) und durch Translation der so umgebildeten „primitiven Zelle" entstanden.

Ein zweites Beispiel, das als Kombination von Fig. 5 und 6 aufgefaßt werden kann, ist in Fig. 7 dargestellt. Die reziproke Zelle ist aus den beiden (gestrichelten) Loten der Originalzelle („Primärzelle") gebildet worden, die die inversen Längen besitzen, wie die Seiten, auf die sie gefällt sind. Bezogen auf das gleiche Koordinatensystem beliebiger Lage ist das aus der Lotzelle gebildete Translationsnetz daher in gleichem Grade reziprok zum Ausgangsnetz wie

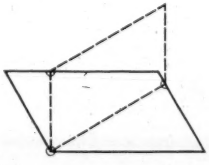


Fig. 7.

die beiden Netze in Fig. 6. Darüber hinaus ist es aber noch um 90° gedreht und um so kleiner als jenes, je spitzer der spitze Winkel ist. Um spätere Mißverständnisse zu vermeiden, wollen wir diese Art der reziproken Beziehung nicht „lotreziprok" nennen, weil die Lote ja ihre natürlichen Längenverhältnisse behalten.

Kehrt man dagegen in Fig. 7 diese Längenverhältnisse (der gestrichelten Zelle) um und zeichnet das dazu passende ausgezogene Parallelogramm, wobei die Richtung aller transformierten Geraden unverändert bleibt, so ist die neue ausgezogene Zelle die Form, die im

Weitwinkeldiagramm erscheint. Sie ist der gestrichelten Zellform, also der reziproken Zelle der Fig. 7 geometrisch ähnlich, aber um 90° gegen die Primärzelle der Fig. 7 gedreht und außerdem wieder von anderer Größe, je nach Wahl des Parameters. Die Fig. V auf Tafel V gibt die Beziehung der drei als wirklich reziprok beschriebenen Zellen wieder, wenn man, wie in Fig. 7, das ausgezogene Parallelogramm als Primärzelle betrachtet, also nicht die in der Figur mit „primär" gekennzeichnete. Dann entspricht die gestrichelte der Fig. V, Tafel V der gestrichelten in Fig. 7 und die strichpunktierte ist die Diagrammzelle. Ein Vergleich mit den Diagrammen ist erst dann möglich, wenn man ein im Nullpunkt zusammenstoßendes Quadrupel solcher Zellfiguren betrachtet, wie es in den Tafeln IV und V geschehen ist.

Wir werden, um Verwechslungen vorzubeugen, die bei den Diagrammen auftretende reziproke Eigenschaft „diagrammreziprok", gelegentlich auch „abstandsreziprok" oder „lotreziprok" nennen, weil die Gitterkonstanten, die durch die Lote der Fig. 7 repräsentiert werden, der Wortkürze wegen mit „Loten" oder „Abständen" benannt werden sollen.

Wie man sieht, spielt die Drehlage zwar eine ausschlaggebende Rolle bei der Unterscheidung der reziproken Beziehungen der Netze nach Fig. 5, Fig. 6 und der Tafel V, IV und V, aber für sich allein begründet sie kein reziprokes Verhältnis, vollends nicht die veränderte Größe der Zelle. Aber auch sonst ist der Unterschied der drei Zellformen so gering, daß mit obigen Ausführungen das Wesentliche gesagt wäre. Alle drei sind einander entweder direkt oder widergleich ähnlich, also auch die mit ihnen erzeugten drei Netzformen.

Ganz anders, wenn die verschiedenen Netze gleichen Zellinhaltes, mit denen ein und dasselbe Punktgitter bespannt werden kann, als kombiniertes „Gewebe" (vgl. Fig. II, Tafel IV) reziprok transformiert werden, wie es im Diagramm in einer Anzahl von 3–10 Einzelnetzen immer der Fall ist. Dann geht die Ähnlichkeit der aus wirklich reziproken Netzen zusammengesetzten Gewebe um so mehr verloren, je geringer die Symmetrie des Zonenschnittes ist, oder genauer gesagt, die Konfiguration zerfällt mehr und mehr, und mit ihr das Punktgitter, obwohl die partielle Ähnlichkeit jedes einfachen Netzes in allen Fällen bestehen bleibt. Sie passen nicht mehr zusammen, Punkt- und Linieninzidenzen verschwinden, weil jedes Netz durch die reziproke Transformation um eine andere Klappachse umgewendet wird.

Die nicht reziproke Transformation, die wir polarreziprok genannt hatten, läßt dagegen die Konfiguration ungeändert. Gerade durch diese Invarianz erweist sie sich als nicht eigentlich reziprok und daher zu dem Nutzen befähigt, der ihre Einführung seit Graßmann begünstigt hat. Da die diagramm-reziproke Transformation nur quadratische und hexagonale Zonenschnitte ohne Zerfall der Gewebekonfiguration abbildet, haben wir uns im folgenden als Hauptaufgabe mit der Wiederherstellung der Konfiguration zu befassen.

Was unter „Gewebe" zu verstehen ist, zeigt Fig. II, Tafel IV ohne weiteres. Die 9 Punkte bilden ein vierzelliges Punktgitter mit 4 identischen Zellbespannungen. Es sind nur die wichtigsten, d. h. die im Diagramm meist am hellsten auftretenden Bespannungslinien eingetragen: (001), (011) und (012). Alle diese Linien, über das ganze Punktgitter aufgespannt, bilden das gleichlautend indizierte „Gewebe". Das Gewebe einer Einzelzelle, also den vierten Teil der Fig. II, kann man noch mit „Zellgewebe" oder „Zellbespannung" bezeichnen. Die Zusammenfassung als Quadrupel entspricht der Darstellung im Diagramm, denn dessen Pol ist der Spurpunkt einer Hauptschnittlinie von Ebenen der abgebildeten Zone (im obigen Sinne). Dieser Spurpunkt wird durch die reziproke Transformation der Interferenzprojektion nicht versetzt (geht in sich über). Es werden nur die von ihm ausgehenden Lote auf die nächstbenachbarten Spurlinien der Ebenen reziprok verlängert bzw. verkürzt.

Die äußere Zellwand des in Fig. II, Tafel IV, dargestellten Quadrupels wird bei der Transformation in die kleinste Zelle des Diagramms verwandelt, also durch die Interferenz am wenigsten vergrößert, ein praktisch wichtiger Umstand, weil dadurch die Hauptperiode der transformierten Zone und bei richtiger Wahl der Zone der Zellumfang des zu reproduzierenden Raumgitters irrtumsfrei erkennbar wird. Diese Grundzelle bzw. das Hauptnetz der Zone wird demnach bei jeder Gitterform widergleich ähnlich (spiegelbildlich) abgebildet. Das Bild bedarf bis auf die Entzerrung keiner weiteren Nachbehandlung. Begnügt man sich also mit ihm, so ist jedes Weitwinkeldiagramm ein bis auf die geringfügige hyperbolische Verzerrung photographisch getreues Bild des entsprechenden Schnittparallelogramms der aufgenommenen Zone.

Die für die kristallographische Praxis besonders nützliche Darstellung der Gitter als Vektorbüschel ist in Fig. 8 zum Vergleich der verschiedenen reziproken und polaren Beziehungen skizziert. Die Identität des polaren Bildes mit dem primären erscheint hier überzeugend, der Zerfall des diagrammreziproken

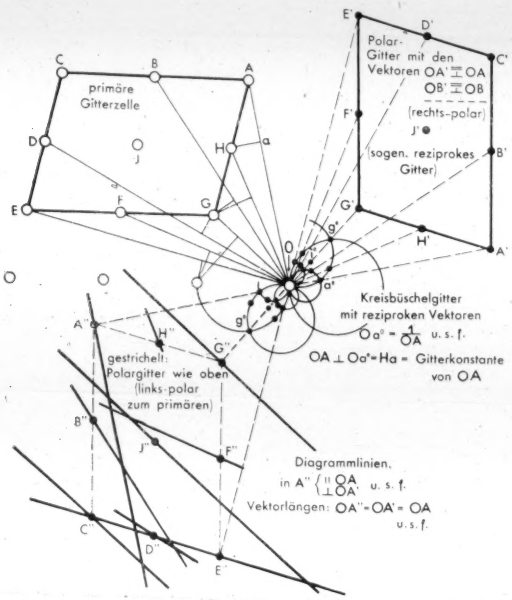


Fig. 8.

Vektordarstellung der drei wichtigsten Typen reziproker Gitterbilder der Ebene, bezogen auf einen allen vier Gittern gemeinsamen Gitterpunkt O als Nullpunkt.

Da das Produkt aus den Vektoren OA, OB usw. und ihren zugehörigen Gitterkonstanten (Lote) Ha usw. (je 7 sind eingezeichnet) für alle Paare konstant ist, sind diese Vektoren und Lote einander um die gleiche Inversionsgröße reziprok (Gaußsche Beziehung). Trägt man die links oben eingezeichneten Lote parallel sich selbst vom O-Punkt aus als Vektoren Oa^0, $---Og^0$, Oi^0 usw. ein, so bilden ihre Endpunkte das eigentliche vollständig reziproke Punktgitter, dessen Punkte aber nicht auf Geraden, sondern auf einem Kreisbüschel angeordnet sind, d. h. dessen Schnittpunkte bilden. Die Kreise sind die Abbildungen der Gittergeraden.

Aus diesem Kreisbüschelgitter wird das sogenannte „reziproke Gitter" der analytischen Kristallographie dadurch gewonnen, daß man die zu OA, OG usw. reziproken Vektoren Oa^0, Og^0 usw. ein zweites Mal reziprok macht. Das bedeutet, daß man ihnen bei unveränderter Lage und Richtung die Längen der zugehörigen Primärvektoren OA, ---QG usw. wiedergibt. Dann entsteht das ursprüngliche Punktgitter wieder, aber in polarer Lage zum primären, also um 90° in der Ebene gedreht, entweder rechtspolar (A′B′C′D′E′F′G′H′) oder linkspolar (A″B″---). Bei Wahl einer anderen Reinversionskonstanten entsteht ein vergrößertes oder verkleinertes, d. h. geometrisch ähnliches Polargitter. Die einander entsprechenden Größen beider Gitter sind einander nicht reziprok, sondern proportional, auch die Flächeninhalte.

Aus dem so gekennzeichneten Polargitter entsteht das Diagrammgitter dadurch, daß man nun wieder die Lote auf den invertierten Loten $\overline{OA}''$--- der ursprünglichen Vektoren OA--- in ihren Endprodukten errichtet, oder, was dasselbe ist, die Parallelen zu den Primärvektoren AO--- in den Abständen OA″ von O zieht. Da diese Parallelen den reziproken Abstand von O haben wie die durch die Kreisbüschelgitterpunkte führenden Gittergeraden des Primärgitters, entsteht ein aus ähnlichen Netzen unähnlich zusammengesetztes Gewebe. Nur bei Abbildung von quadratischen und hexagonalen Netzfiguren (Geweben) bleibt die Ähnlichkeit ganz erhalten, bei Geweben hoher Symmetrie teilweise.

fast übertrieben, weil der Platz zur vollständigen Darstellung der ganzen reziproken Zellen nicht ausreicht. Letztere sind nur auf Tafel V, Fig. II und III, in Quadrupelform wiedergegeben, außerdem in den Originalaufnahmen der Tafeln VII–X und deren Schemata.

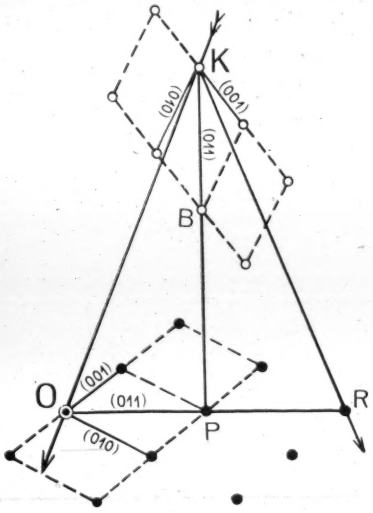


Fig. 9.

Eine wichtige Anwendung der Gitterdarstellung durch Vektorbüschel zeigt Fig. 9 und 10. Es handelt sich um die Auffindung der geometrischen Orte der Glanzwinkel an den verschiedenen Strukturflächen eines Kristalls in Abhängigkeit von der Wellenlänge und vom Gitterbau. Hierbei bedient man sich zweier gleich großer Abbildungen ein und desselben Netzes (bzw. Zonenschnittes), die aufeinander senkrecht stehen, wie es in Fig. 9 angedeutet ist, jedoch in der praktischen Ausführung nur in Vektorbüschelform, wie Fig. 10 zeigt. Eins davon, das primäre, an dem die Reflexionen tatsächlich stattfinden sollen, ist translatorisch verschiebbar gegenüber dem fest gedachten Normalgitter (polarreziprokes Gitter). Ein Punkt o des letzteren ist Hauptpol der ganzen Konstruktion. Die Punkte K, A, B, C, D sind Gitterpunkte des translatorisch beweglichen Gitters und mögen Nebenpole heißen.

Der Primärstrahl trifft zuerst den Nebenpol und dann den Hauptpol. Seine Richtung wird erst nachträglich, d. h. durch die fertige Konstruktion festgelegt. Er ist also bei deren Beginn als um o drehbar zu denken. In Fig. 10 sind demnach 5 Primärstrahlrichtungen konstruiert worden: AO, KO, BO, CO und DO.

Die der Konstruktion zugrunde liegende analytische Beziehung ist die, daß der Winkel PKR in Fig. 9 nur dann der Glanzwinkel φ der gegebenen Wellenlänge λ an der gegebenen Strukturfläche des gegebenen Gitters bzw. Zone ist, wenn der Abstand des Hauptpols zum Nebenpol (OK in Fig. 9) die Länge $2F/\lambda$ hat und die Kathete PO die Länge KB der Stäbe der reflektierenden Strukturfläche, im Falle der Fig. 9 also der Fläche (011) besitzt.

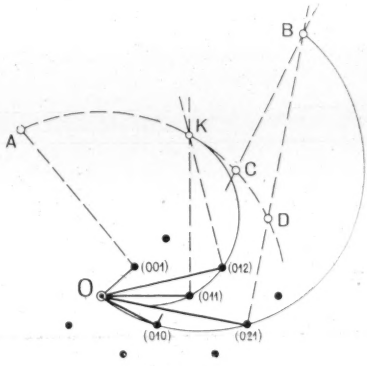


Fig. 10.

Die Ableitung ergibt sich aus der Gegenüberstellung der Braggschen Gleichung mit der Sinusbeziehung des Dreiecks $RPK = OPK$ in Fig. 9 und der Berücksichtigung der Gaußschen reziproken Beziehung, die zwischen Stab und Lot im selben Gitter und wegen der Gleichheit der eingezeichneten Gitter auch wechselweise in allen Gittern gilt. Man darf also in die auf das Normalgitter um O in Fig. 9 bezogene Gleichung

$$\sin OKP = \frac{OP}{OK}$$

die um F als Parameter reziproke Länge des Lotes d auf KB im Primärgitter einsetzen. Erteilt man nun OK die obengenannte Länge $2F/\lambda$, so resultiert die Braggsche Gleichung

$$\sin OKP = \frac{F/d}{2F} = \frac{\lambda}{2d}.$$

Das bedeutet, daß der Winkel OKP ein Glanzwinkel I. Ordnung an der Strukturfläche KB ist, wenn $OK = 2F/\lambda$.

Fig. 10 ist die Erweiterung von Fig. 9 auf 5 verschiedene Strukturflächen, die im Normalgitter als ausgezogene Vektoren (001), (012), (011), (021) und (010) dargestellt sind. Die auf ihnen errichteten Normalen, die gestrichelt wiedergegeben sind, repräsentieren die genannten Strukturflächen der 5 Primärgitter. Die mit dieser Figur ausgeführten Konstruktionen sind die folgenden:

Gegeben: Das Gitter und λ. Gesucht: Die Glanzwinkel und Strahlenrichtungen an den 5 Strukturflächen. Resultat: Die beiden geometrischen Örter hierfür sind einerseits die gestrichelten Normalen und andererseits der Kreis mit $2F/\lambda$ um O. Die Einfallsrichtung für (001) ist AO, der zugehörige Glanzwinkel OA (001). Die Einfallsrichtung für (012) ist KO, der zugehörige Glanzwinkel OK (012) usw. Die Wellenlänge wurde so gewählt, daß KO auch die Einfallsrichtung für (011) ist. Dann ist der Glanzwinkel OK (011). Die Punkte (011) und (012) liegen auf dem Halbkreis OK als drittem geometrischem Ort. Analoges gilt für die Strukturflächen (010) und (021) bzw. den Punkt B und den Halbkreis OB. In diesem Falle müßte aber die Wellenlänge der Gleichung $OB = 2F/\lambda$ genügen, also kleiner sein.

Die Umkehrungen der beschriebenen Aufgaben ergeben sich von selbst.

Die eingangs erwähnte Deutung des Diagramms als Abbildung einer Zonenschnittfigur bedarf noch der Ergänzung. Wie Fig. 1 zeigt, gleicht das Weitwinkelverfahren in seinen äußeren geometrisch-optischen Zügen einer Zentralprojektion mit Drehung des aus dem Kristall austretenden Strahlenbüschels um die Zonenachse um alle Winkel zwischen 0 und 180°, letzteres für die auf den Hyperbelachsen liegenden Bildpunkte. Nur die auf den Achsen liegenden Leucht- und Bildpunkte können daher durch Orthogonalprojektion von A auf P zur Deckung gebracht werden.

Bei diesem Schema ist die netzbildende Eigenschaft der Projektion nicht von der hyperbolischen Verzerrung getrennt, wie es für den vorliegenden Zweck erwünscht wäre. Das folgende Zerlegungsschema in Gestalt einer dreistufigen Transformation erfüllt diese Anforderung besser.

1. Orthogonalschnitt der abzubildenden Kristallzone mit der Projektionsebene,
2. Vergrößerung dieser ebenen Spurfigur, die aus je 4–10 Parallelen jeder vorkommenden kristallographischen Richtung der Zone besteht und einen Durchmesser von etwa 10^{-7} cm besitzt, auf etwa 10 cm mit Hilfe der nur auf die Lote anzuwendenden „Transformation nach reziproken Radien“ unter Benutzung eines Inversionsparameters von etwa 10^{-6} cm,
3. hyperbolische Verzerrung des gewonnenen ebenen Bildes.

Man kann demnach umgekehrt aus einem vorliegenden Diagramm durch Entzerrung nach 3., wie es in den Erläuterungen zu Tafel VI beschrieben ist und durch Rückinversion nach 2., jedoch ohne Verkleinerung, also mittels eines Inversionsparameters von etwa 7 cm, die gesuchte Zonenschnittfigur in etwa 15 cm Durchmesser gewinnen.

Die Transformationsstufe 2 kann auch in zwei getrennten Operationen ausgeführt werden: Reziproke Vergrößerung der vom Anfangspunkt auf die nächstliegenden Geraden jeder Schar der Originalfigur gefällten Lote (Abstände) und nachfolgende Erzeugung der reziproken Parallelschar durch äquidistante Translationen dieser versetzten Geraden. Von jeder Schar der Originalfigur wird also nur eine Gerade transformiert, die anderen sind entbehrlich. Man braucht daher umgekehrt bei der Rücktransformation des Diagramms in das Originalbild auch nur je eine Gerade, und zwar die dem Pol nächstliegende jeder Richtung zu kennen. Die übrigen sind jedoch für andere unten behandelte analytische Zwecke unentbehrlich, vor allem für die Gesamtübersicht in der gegebenen reziproken Form.

Die beschriebene Art der reziproken Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Bilder ist nur in den Fig. II 3 und V 2 dargestellt, in beiden mit möglichster Vereinfachung und ohne Translation. Das Vergrößerungsverhältnis ist dabei im Mittel 1 : 4 statt wie bei der Interferenzprojektion 1 : 10^8. Die Transformation nach reziproken Radien (Spiegelung am Kreis) ist auf S. 372 und 373 beschrieben.

Die Gaußsche Beziehung zwischen den Elementen eines räumlichen und ebenen kristallographischen Punktgitters ist die folgende: Alle in einem Gitter möglichen Zellformen, die nur in ihren Ecken, nicht auf ihren Seiten oder in ihrem Innern, Punkte enthalten, haben gleichen Inhalt. Das bedeutet, daß das Produkt Grundfläche bzw. Grundlinie mal Höhe in jeder dieser unendlich vielen Zellformen im Gitter konstant ist. Da die Grundlinien im ebenen Gitter nach dieser Definition alle direkten Verbindungsgeraden zwischen zwei beliebig weit voneinander entfernten Punkten darstellen, können die Höhen als die kürzesten Lote von dritten Punkten auf die Gittergeraden angesehen werden. Nennen wir der Kürze halber erstere Strecken „Stäbe“, so lautet die Gaußsche Beziehung für ein gegebenes

ebenes Punktgitter und die oben definierten Zellen

$$\text{Stab} \cdot \text{Lot} = \text{Zellinhalt} = \text{const.}$$

Konstruiert man aus den beiden in einer solchen Zelle gefällten Loten bzw. Höhen eine neue Zelle, so ist diese der ersten ebenfalls reziprok zugeordnet (Fig. 7). Dann gilt:

$$\text{Stab} : \text{Lot } 1 = \text{Lot } 1 : \text{Lot } 2.$$

Sie ist um so kleiner, je spitzwinkliger die Gaußschen Ausgangszellen gewählt sind. Diese funktionelle Abhängigkeit spielt bei der späteren Parameterdiskussion eine Rolle.

Alle bisher beschriebenen reziproken Gitterformen behalten dadurch ihren Charakter als kristallographisches Gitter, daß entweder die Radiusvektoren vom Ausgangspunkt zum Gitterpunkt (Atom) invertiert werden oder die Lote

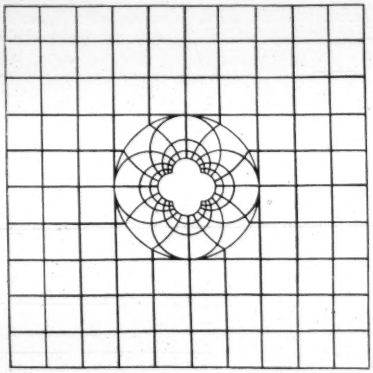


Fig. 11. Vollständige reziproke Abbildung aller Punkte eines kristallographischen Netzes aus dem Felde außerhalb des Inversionskreises in den Kreis (Spiegelung am Kreis).

vom Ausgangspunkt auf die Gittergeraden, also im allgemeinen auf einen Punkt der Geraden, der nicht Gitterpunkt bzw. kein Atom, aber im Diagramm immer Scheitelpunkt der Hyperbeln ist. Spiegelt man aber ein aus Geraden zusammengesetztes kristallographisches Netz an einem Kreis, zum Zwecke inverser Transformation aller Punkte aller Geraden, so entsteht, wie in Fig. 8 schon angedeutet, eine Kreisverwandtschaft. Die Geraden werden wie bei einer Spiegelung an einer Kugel oder genauer an einem zuckerhutförmigen Rotationskörper, der auf den Netzebenen steht und auf dessen Spitze man in der Achsenrichtung blickt, in Kreise verwandelt. Da diese „Spiegelung am Kreise", wie sie in der Geometrie der Ebene heißt, das konstruktive Hilfsmittel für alle hier in Betracht zu ziehenden Inversionen darstellt, ist ihre abbildende Wirkung in Fig. 11–14 dargestellt[1]). Die einander

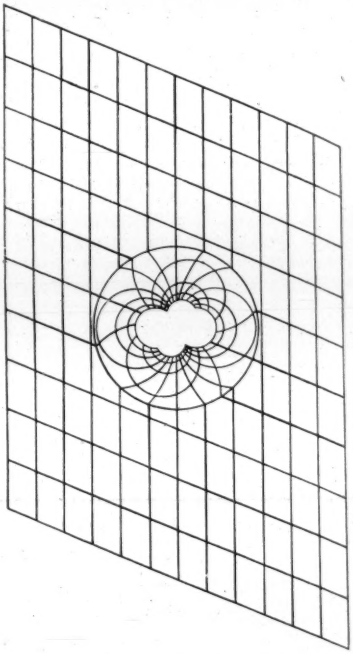


Fig. 12. Reziproke Netzabbildung eines schiefen Netzes wie in Fig. 11.

paarweise reziprok bzw. spiegelbildlich entsprechenden Punkte liegen jeweils auf demselben Radiusvektor. Daher die Bezeichnung

[1]) Die ornamental wirkenden Bilder haben zweifelsohne die Architektur von jeher beeinflußt, z. B. gotische Fensterornamente. Auch Heraklits „Harmonie des Inversen" mag aus derartigen mathematischen Konstruktionen Anregung empfangen haben. Über den Zusammenhang der mathematischen vorchristlichen Geometrie und insbesondere der „Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung" mit der griechischen, arabischen, türkischen und ägyptischen Kunst finden sich in dem Werke gleichen Titels von A. Speiser (Verlag Springer, 1937) in der Einleitung und auf S. 79–95 bemerkenswerte Hinweise mit zahlreichen Abbildungen.

„Transformation nach reziproken Radien". Diese Zuordnung wird mit Hilfe der Dreieckkonstruktion der Fig. III, VI getätigt, indem z. B. der obere Eckpunkt des Dreiecks zum Mittelpunkt o und die Kathete a zum Radius des unveränderlichen (nicht abgebildeten) Spiegelungs- oder Inversionskreises gemacht wird, während c und m die variablen, um o drehbaren, einander reziproken Operationsradien sind. Die gestrichelte Höhe ist die Halbsehne des Inversionskreises, die als variable Hilfsgröße zur Auffindung der reziproken Teilung des Radiusvektors c dient. Sie schneidet den Inversionskreis in der rechtwinkeligen Ecke des Dreiecks $a\,c$ und somit auch in dessen umschriebenem Kreise c, der als zweite variable Hilfsgröße verwendet wird. Es gibt Zirkel, die dieser Konstruktion nachgebildet

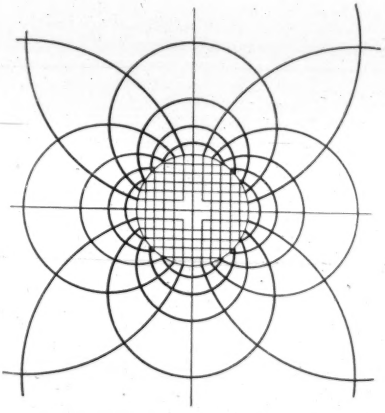


Fig. 13. Reziproke Abbildung des kristallographischen Netzes im Innern des Inversionskreises auf das Feld außerhalb, sonst wie in Fig. 11 und 12.

sind. Die rechtwinkelige Ecke gleitet auf dem Kreise.

Die inversen Bilder Fig. 11–14 enthalten die um den Pol drehbare Hilfsfigur III, VI nicht, sondern nur den in letztere nicht eingetragenen festen Inversionskreis (Spiegelungskreis).

Die analytische und kristallographische Deutung dieses Kreises bei reziproken Beziehungen (Korrelationen) führt zur Anknüpfung an die Analyse. Der Radius R (a in Fig. III, VI) dieses Inversionskreises ist der Inversionsparameter der Funktion

$$x = \frac{R^2}{y},$$

die eine gleichseitige, auf die Asymptoten bezogene Hyperbel darstellt, deren Scheitelabstand R ist, wenn man von dem auftretenden Faktor $\frac{1}{2}$ absieht. In der Form

$$x : R = R : y$$

erkennt man seinen Charakter als Inversionslänge besser und vermeidet den Fehler, dem Radius des Inversionskreises bzw. der Kathete a in Fig. III VI, die Länge R^2 zu erteilen statt der Länge R und umgekehrt bei gegebener Länge R des (z. B. in Zentimetern gemessenen) Radius nur die Zahl R statt der Zahl R^2 in die erste Gleichung einzusetzen.

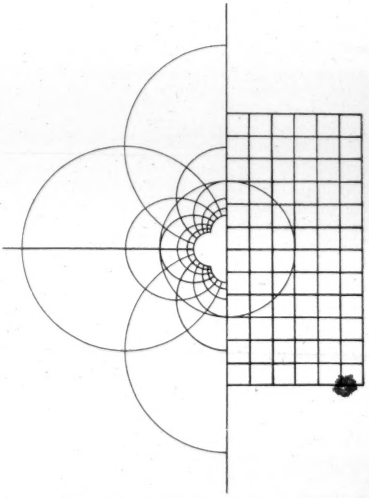


Fig. 14. Reziproke Abbildung eines kristallographischen Netzes nach Fig. 11 und 13 von außen nach innen und von innen nach außen in halbseitiger Darstellung. Die beiden Hälften der Figur müssen noch durch ihr Spiegelbild ergänzt (aufeinandergeklappt) werden.

Der Parameter der Inversion verdient die besondere Aufmerksamkeit auch deswegen, weil noch heute darüber Uneinigkeit besteht, wie man ihn für die rechnerische Praxis am besten normiert. Eine solche Normierung kann nur das Ziel erreichen, den Parameter als Relativwert auszudrücken, bezogen auf die das Gitter eindeutig kennzeichnenden Elemente. Da die Gaußsche Relation den Raum bzw. Flächeninhalt aller in einem einfachen Punktgitter aufspannbaren Zellen, die nur an ihren Ecken Punkte enthalten, in Beziehung zu den ein-

ander reziproken Seiten und Höhen setzt, bietet sich die Quadratwurzel dieser Fläche, die Seitenlänge R des Quadrates R^2, oder im Raumgitter die des Würfels R^3, hierfür von selbst dar.

Die Art ihres Einbaues in die analytischen Gleichungssysteme ist eine reine Frage der algebraischen Technik, je nachdem diese auf abgerundetes Aussehen der Gleichungen oder auf die rechnerische Bequemlichkeit und Sicherheit gerichtet ist. Einwendungen gegen die Aufnahme beliebiger Konstanten in die Gleichungen sind gegenstandslos. Der geometrische Parameter als solcher, d. h. als Relativlänge, bleibt davon unberührt.

Wesentlich ist nur, daß der Parameter samt seinen Konstanten auf alle Netzbespannungen ein und desselben Punktgitters gleichzeitig anwendbar ist. So wäre es z. B. falsch, ihn auf das Produkt der Lote zu beziehen, weil dieses für alle verschiedenen Zellteilungen innerhalb eines Punktgitters verschieden ist.

Alle Versuche, dadurch eine Verbesserung zu erzielen, daß man diesem Parameter R oder einer anderen Kombination der Elemente den Wert 1 erteilt, können geometrisch keinen Erfolg haben, da der Kardinalbegriff der Zahl 1, der Einmaligkeitsbegriff, sich nicht durch eine endliche geometrische Länge, Fläche oder Raum ausdrücken läßt. Multiplikation zweier Einheitslängen, z. B. Zentimeter, ergibt weder die Zahl 1 noch eine Länge, sondern eine Fläche, also eine anders „benannte Zahl".

Außerdem läßt die algebraische Schreibweise der reziproken Beziehung $a = 1/b$ nicht erkennen, in welcher Potenz die 1 in ihrer Eigenschaft als Parameter vorkommt. Den Verwechslungen von R und R^2 beim Übergang von der Algebra zur Geometrie wird also durch „Normierung" mit dem Wert 1 weiterer Vorschub geleistet, noch mehr aber, wenn bei geometrischen Erörterungen der Ausdruck „die zu b Reziproke" benutzt wird. Aus obigen Gründen gibt es in der Geometrie unendlich viele „zu der geometrischen Größe b Reziproke", weil es unendlich viele Parameter gibt. Es muß also richtig heißen: „Die um die Länge R zu der Länge b Reziproke" oder algebraisch „die um den Wert R^2 zu dem Wert b Reziproke". Nur wenn es sich um rein algebraisch-arithmetische Aufgaben handelt, kann statt des Wertes R^2 natürlich jeder andere Buchstabe ohne den Exponenten benutzt werden. Dann würde man bei späterer Übertragung in geometrische Verhältnisse die Wurzel dieser Zahl als Maß für den Inversionsradius zu gebrauchen haben.

Der Vollständigkeit halber möge auch noch der in der Literatur benutzte Begriff der „Dimension 1/Länge" erwähnt werden. Wie die folgende „benannte" Gleichung der reziproken Beziehung

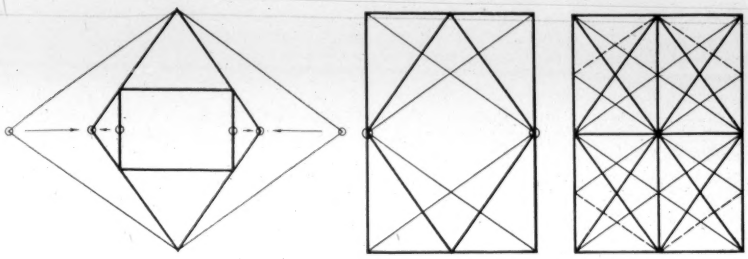
$$m\,\mathrm{cm} = \frac{1\,\mathrm{cm}^2}{n\,\mathrm{cm}} = \frac{1}{n}\,\mathrm{cm} = \frac{1}{n\,\mathrm{cm}}$$

zeigt, erfüllt die Benennung nur dann für sich allein eine Gleichung — was erforderlich ist —, wenn im Zähler cm^2 steht. Die Funktion $m = 1/n$ kann also, wenn sie mit Längen benannt ist, nach Auflösung der Benennung nur Längen miteinander in Beziehung setzen.

Die vorausgegangenen Normierungsbetrachtungen waren erforderlich, um zu zeigen, daß weder die Wahl des Parameters noch die Benutzung des Wertes 1 oder der „Dimension 1/Länge" das Wesen bzw. die Verschiedenheit der im vorliegenden beschriebenen Typen von Gitterbildern berühren. Da die Formeln des sog. „reziproken Gitters" ein Gitter beschreiben, das keine zum Primärgitter reziproken Längen besitzt, so stellen sie das Weitwinkeldiagramm nicht dar, genauer gesagt, sie beziehen sich nicht auf die Eckpunkte der Gitterzellen dieses Gitters, noch überhaupt auf Schnittpunkte von Geraden in diesen Bildern, außer wenn die betrachteten Zellen quadratisch oder hexagonal sind. Bei allen übrigen Netz- bzw. Gewebefiguren muß vielmehr erst die in Fig. III, V beschriebene Umformung vorgenommen werden, um die Formeln anwenden zu können. Dies zu zeigen, war der Hauptinhalt der bisherigen Darstellungen.

Die folgenden Ausführungen befassen sich vorzugsweise mit dem Zustandekommen der Abweichung des Diagrammgewebes vom Primärgewebe, insbesondere dem Zerfall der Konfigurationen (Fig. I und II, V) und mit der Rekonstruktion des Primärgewebes aus dem polarreziproken Gewebe, wie es durch die analytischen Formeln dargestellt würde, wenn man sie nicht nur wie bisher auf einfache Netze und deren Zusammensetzung zu kristallographischen Formen beschränkt. Wenn die Diagramme die Eigenschaft besäßen, einzelne Netze statt deren 3—10 wiederzugeben, wäre kaum der zehnte Teil der vorliegenden Ausführungen erforderlich.

Wie schon bei der Erläuterung des Begriffes Gewebe erwähnt wurde, besitzt das Projektionsverfahren der Weitwinkeldiagramme die Eigenschaft, nur Linien erscheinen zu lassen, die in endlichem Abstand vom Spurpunkt der Zonenachse des projizierenden Kristallkörnchens auf der Projektionsfläche vorbei führen. Dadurch fallen die den Nullpunkt als Schnittpunkt darstellenden Linien, die Durchmesser des Diagramms, ihrer ganzen Länge nach aus. Diese Erscheinung gibt dem Diagramm den in die Augen fallenden polaren Charakter (polar im allgemeinen Sinne). Es entsteht nicht nur eine



a b c

Fig. 15. Rücktransformation eines reziproken Gewebes bzw. eines diagrammreziproken Bildes durch Schiebung. Die drei Vierecke in a werden durch Translation der Ecken und Seiten, z. B. in der Pfeilrichtung, so zusammengeschoben, daß die drei gekennzeichneten Punktepaare in ein Paar zusammenfallen. Dann wird die der Schiebungsrichtung parallele Rechtecksseite bis zur Inzidenz mit den anderen Ecken des unverändert gelassenen Rhombus nach oben und unten verschoben, wie Fig. b es zeigt. Durch Eintragen der Durchmesser und der II. Ordnungen entsteht dann das fertige (001) (011) (012)-Gewebe, Fig. c. Von diesem Verfahren ist auf den Tafeln IX und X Gebrauch gemacht.

Leerstelle um den Pol, sondern auch leere Bahnen in radialer Richtung, die für die Analyse aber durchaus vorteilhaft sind. Ein gleichförmig bespanntes Gewebe, wie Fig. II, IV wirkt in seiner Eintönigkeit und Liniendichte verwirrend. Die

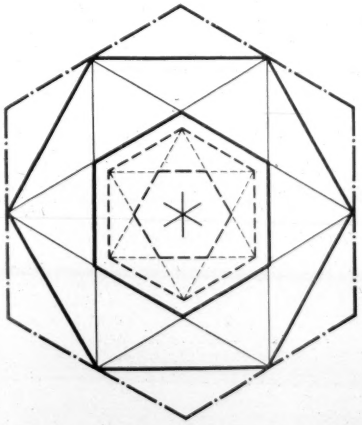


Fig. 16. Diagrammreziproke Abbildung eines hexagonalen Gewebes (gestrichelt) nach außen. Das kleinste gestrichelte Sechseck entspricht dem größten ausgezogenen, das größere gestrichelte dem kleineren ausgezogenen. Das äußerste strichpunktierte ist die II. Ordnung des kleineren ausgezogenen Sechsecks. Der Inversionskreis liegt zwischen dem größten gestrichelten und dem kleinsten ausgezogenen Sechseck. Man vergleiche die hexagonalen Diagramme auf Tafel VIII.

durchmesserlosen Figuren III und IV derselben Tafel erscheinen weit übersichtlicher, ohne daß ein Kennzeichen verlorengegangen ist, weil man weiß, daß zu jeder im Diagramm vorhandenen Richtung eine Parallele durch den Nullpunkt führen muß.

Um die Darstellung der Konfigurationen der des Diagramms möglichst weit anzupassen, wurden in den Figuren der Tafeln IV und V fast alle Durchmesser fortgelassen. Man muß sich also alle durchmesserlosen Figuren mit Ausnahme von IV und V, V noch in Quadranten geteilt vorstellen, nicht nur die Kernparallelogramme, sondern alle, deren Schwerpunkt im Nullpunkt liegt. Diese Quadranten sind die eigentlichen primitiven Zellen des betreffenden Netzes.

Im Primärbild ist die kleinste Kernfigur die mit den größten Indizes gekennzeichnete, z. B. in Fig. V, IV, das kleinste gestrichelte (013)-Quadrat. Ihr entspricht im reziproken (ausgezogenen) Bilde das äußerste Quadrat. Letzteres kann nun als Kernzelle eines Translationsnetzes mit der Indizierung des Primärnetzes, z. B. wie oben (013)-Netz, aufgefaßt werden oder als höhere Ordnung einer kleineren, im Diagramm sowohl wie in ebener Inversionskonstruktion nicht erscheinenden Kernzelle, die für das (013)-Netz z. B. zehnmal kleinere Seiten hat als die wirklich abgebildete. Dann wäre die abgebildete also die 10. Ordnung dieser künstlich durch Unterteilung reduzierten Zelle. Die reziproke (012)-Zelle müßte in gleicher Weise fünfmal unterteilt werden und die reziproke (011)-Zelle zweimal.

Führt man das wirklich aus, wie es in Fig. 1, IV teilweise geschehen ist, so inzidieren

alle diese Netze genau so miteinander wie im Original Fig. II, IV. Auch in Fig. V, IV ist ein Teil dieser Inzidenzen durch langgestrichelte Verwebungslinien hergestellt. Da dieses Gewebe quadratisch ist, kommen die Inzidenzen sowohl bei polarreziproker als auch bei abstandsreziproker (diagrammreziproker) Inversion zustande. Sie zerfallen jedoch, wenn man Fig. II oder III, IV abstandsreziprok invertiert, wie es durch das Weitwinkelverfahren bzw. die Interferenztransformation geschieht. Fig. I und II, V zeigen diese Unterschiede, und Fig. III, V gibt den Weg an, wie man das diagrammreziproke Bild in das polarreziproke umzeichnen und damit also das Originalgewebe so weit herstellen kann, daß nur noch die obigen Vervollständigungen hinzugefügt zu werden brauchen, falls dies erwünscht ist. In der kristallanalytischen Praxis ist es immer nur stichprobenweise notwendig.

Der Geübte erkennt die Indizierung der im Diagramm erschienenen Kernparallelogramme schon an ihrer allgemeinen Lage und weiterhin genauer an der Zähligkeit der Vielfachschnittpunkte oder deren Zerfallfiguren, die bei hochsymmetrischen Kristallzonenschnitten eine sehr charakteristische Gestalt und Intensitätsverteilung besitzen und z. B. in den Zonenschnitten parallel (011) und (112) kleine Rhombengewebe bilden. An der verschiedenen Schwärzung der Linien dieser Zerfallfigürchen kann man z. B. leicht unterscheiden, ob die zugehörige Zone einem flächenzentrierten oder einem raumzentrierten Würfel eines Metalls oder dem Steinsalztyp angehört.

Das zweite Verfahren, aus dem reziproken Gewebe das primäre vollständig deckungsfähig herauszuarbeiten, besteht darin, daß man die reziproken Kernzellen durch Translation zu einem umfangreichen Bild erweitert, dabei aber die größten reziproken Zellen, etwa (013), nur in zwei Ordnungen, die anderen mit abnehmender Indexsumme in zunehmender Zahl der Wiederholungen, die letzte, die (001)-Kernzelle, in mindestens 20 Ordnungen. Dann bekommt man ein Gewebe, das viel zu dicht mit den Ordnungen der niedrig indizierten Kernzellen bespannt ist. Man muß z. B. von dem (001)-Netz fast alle bis auf die 10. und 20. Ordnung wieder herausnehmen, wenn man nicht im praktischen Gebrauch von vornherein nur diese eingetragen hat. Es muß also statt einer Ergänzung des Gewebes der reziproken Zellen erster Ordnung eine Auswahltranslation stattfinden, die jedem Teilnetz angepaßt ist, z. B. von (011) nur jede fünfte Ordnung, von (012) nur jede zweite eingetragen werden, vorausgesetzt, daß das Gewebe nur bis zur kleinsten Originalkernzelle (013) reichen soll.

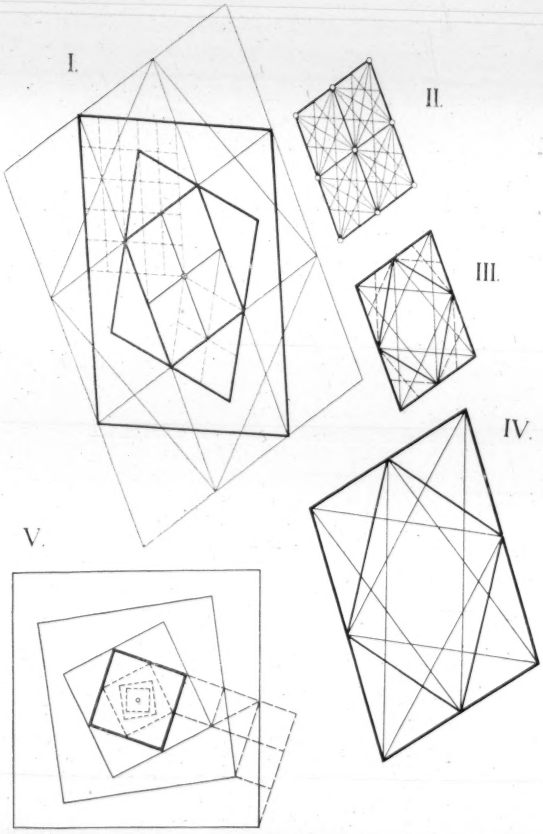
Dadurch wird vor allem die Bildmitte innerhalb der größten reziproken Kernzelle, in obigem Beispiel der (013)-Zelle, völlig von Linien befreit, so daß die kleinste Kernfigur des reziproken Gewebes dann tatsächlich der kleinsten Kernfigur des Originalgewebes entspricht. In Fig. V, IV, verschwinden also innerhalb des größten Quadrates die ausgezogenen kleineren, einschließlich des dicken Grundquadrates (001).

Das zuletzt beschriebene Verfahren zur Herstellung eines mit dem Origina vollständig deckungsfähigen Gewebes aus einem reziproken ist mit einer Diagrammaufnahme nicht zu verwirklichen, da selbst Elektronendiagramme nicht so viel Ordnungen der Linien erzeugen, als erforderlich wären, außer wenn man sich auf ein nur aus (001)- und (011)-Netzen bestehendes Gewebe beschränkt. Denn dann braucht man nur die ungeraden Ordnungen von (001) zu löschen, um das primäre Gewebe zu reproduzieren. Selbstverständlich gilt das gleiche hinsichtlich der Vereinfachung an einem Zweinetzgewebe auch für das erstbeschriebene Verfahren. Bei seiner Anwendung braucht man nur zwischen zwei Ordnungen des (011)-Netzes je eine halbierende Zwischenordnung einzutragen, also die Maschen dieses Netzes linear zu halbieren.

Andererseits besitzt die Konfiguration dieser beiden Hauptnetze eines Gewebes allein nicht alle notwendigen Kriterien für eine verfeinerte Kristallanalyse. Hierfür ist mindestens noch das (012)-Netz erforderlich, bei anderen Zonen ein drittes entsprechendes.

Da die Radien des Gewebes, wie sie in Fig. II, IV, vollzählig bis (012) eingetragen sind, sowohl bei der abstandsreziproken Inversion der Ebene als auch im Diagramm nicht mitinvertiert werden, sind sie ebenso entbehrlich wie die Mehrzahl der höheren Ordnungen. Es steht aber nichts im Wege, sie als mittlere Parallelen zu den Poltangenten der Hyperbeln einzutragen, um das vollständig gleichmäßig bespannte Gewebe wie z. B. in Fig. II, IV, aus dem diagrammreziproken Bilde zu gewinnen. Wenn das Diagramm von einer nicht regulären Zone stammt, muß es allerdings vorher nach Fig. III, V, in ein polarreziprokes umgewandelt werden.

Es mag nochmals hervorgehoben werden, daß keinerlei zusätzliche Konstruktionen an einem Diagramm beliebig schiefwinkliger Zonenschnitte vorgenommen zu werden brauchen, wenn man sich darauf beschränkt, nur jeweils eins der erschienenen Netze und nicht das ganze Gewebe als inzidente Konfiguration zu untersuchen. Jedes der Einzelnetze des reziproken Bildes ist dem gleich indizierten des Originalnetzes geometrisch ähnlich, im Diagramm spiegelbildlich



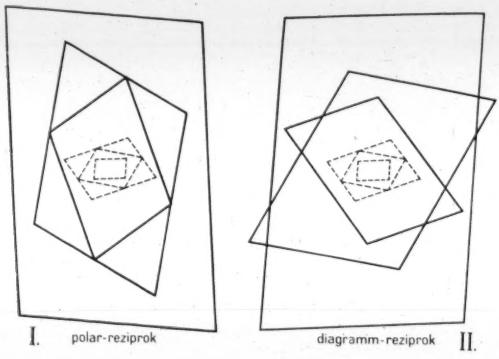
I. Unvergrößertes polar-reziprokes Bild des primären (001) (011) (012)-Gewebes II, das aus der polaren bzw. normalen Drehlage in die parallele versetzt ist. Fig. I besteht aus 9 Vierfachzellen der Größe II, ist aber unvollständig bespannt, um die Überführung des diagramm-reziproken Bildes II auf Tafel V mit Hilfe der Umkonstruktion nach III, V in das polar-reziproke Bild I, V und von diesem in das Originalgewebe II, IV zu veranschaulichen. Die drei großen, in II, V ausgezogenen Parallelogramme sind identisch und parallel mit den dick ausgezogenen in I, V und I, IV. Sie bilden in I, IV das Ausgangsgerüst, in das die in I, IV gestrichelten und dünn ausgezogenen Gewebebespannungen erst eingetragen werden müssen, um die vollständige Bespannung wie in II, IV zu erzeugen. An die Stelle dieser nur aus didaktischen Gründen stufenweise zerlegten Transformation kann die einfache Schiebung nach Fig. 15 treten, die aber einen sicheren Blick in der Wahl der Schiebungszentren erfordert.

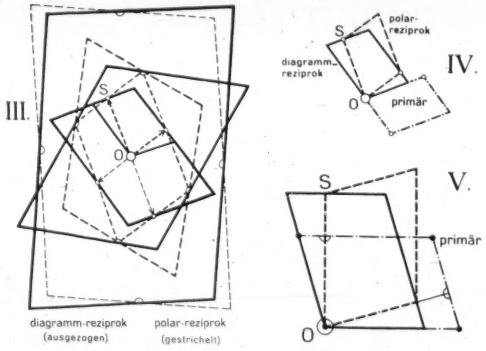
II. Vierzelliges Zonenschnittnetz mit vollständigem Gewebe (001) (011) (012).

III. Dasselbe ohne die Durchmesser.

IV. Dasselbe vergrößert, ohne die 2. Ordnung von (012). Nur diese Konfiguration von II wird bei der Weitwinkeltransformation und der polar-reziproken Konstruktion invertiert.

V. Diagramm-reziproke Abbildung der fein gestrichelten Kernquadrate (011) (012) (013) aus dem Innern des dick ausgezogenen Inversionsquadrates (001) nach außen. Inzidente Rekonstruktion des Grundnetzes wie durch die langgestrichelten Quadrate angedeutet.

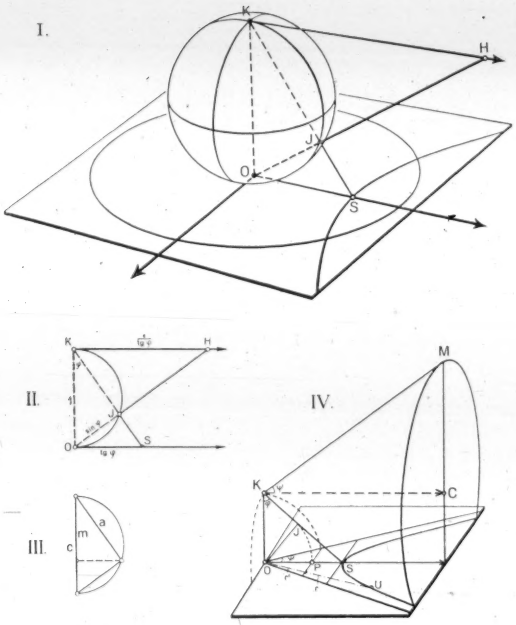




I. und II. Unterschiede der Abbildung der gestrichelten Originalgewebe (001) (011) (012) nach der polarreziproken Konstruktion (I) und der interferenzoptischen Projektion (II). Letztere erzeugt bei kleinem Projektionswinkel das gleiche reziproke Bild wie die diagramm-reziproke Konstruktion. In I erscheinen die Diagonalkreuze jedes Bildparallelogramms alle gleichsinnig um 90° gegen die des Originals gedreht, in II dagegen um verschiedene Winkel. Daher sind die in I vorhandenen Inzidenzen von Ecken und Seiten der Bildkonfiguration (vgl. Taf. V, I) in II zerfallen.

III. Kombination von I und II bei Deckung der Originalgewebe, die nicht eingezeichnet sind. Die durch Kreise gekennzeichneten Schnittpunkte der widergleich ähnlichen Paare von entsprechenden Bildparallelogrammen sind Seitenmittelpunkte von I und gleichzeitig Lotfußpunkte von II. Mit Hilfe dieser Figur konstruiert man zunächst das polar-reziproke Bild des Gesamtgewebes und aus diesem nach Taf. V, I den Zonenschnitt selbst. Jedes Teilnetz (001) oder (011) usw. im Diagrammbild ist aber auch ohne Rückinversion dem entsprechenden Originalteilnetz geometrisch ähnlich.

IV. Teilbild zweier Einzelzellen aus III mit Primärzelle. | Alle drei sind einander ähnlich, d. h.
V. Wie IV mit anders liegender Primärzelle. | winkeltreu und seitenproportional.



I. Weitwinkelprojektionskugel mit eingetragener ebener Inversionskonstruktion von d aus sin φ nach dem Braggschen Gesetz. Der punktförmige Kristall K ist fest gegenüber der Projektionsebene angebracht und wird von einem konvergenten monochromatischen Strahlenbündel von oben allseitig beleuchtet. Das Lot KO ist die Achse der abzubildenden Zone des Kristalls, O der Pol dieses Bildes bzw. des Hyperbelbüschels der Spektrallinien.

II. Schnittfigur von I. Bei kleinen Glanzwinkeln φ ist sin φ = tg φ = SO = große Halbachse der Hyperbel durch S. OK hat die Länge der kleinen Halbachse oder Hyperbeln des Büschels. OK ist gleichzeitig Inversionslänge, d. i. die mittlere Proportionale zwischen den einander reziproken Längen in II.

III. In III ist entsprechend m : a = a : c. Wählt man KO als Längeneinheit, so ist nach I u. II algebraisch: $KH = \frac{1}{OS} = \frac{1}{\text{tg } \varphi}$ und, wenn φ klein, $KH = \frac{1}{\sin \varphi}$. Da nach dem Braggschen Gesetz $d = \frac{\text{const}}{\sin \varphi}$, so ist die Länge KH proportional dem Abstand der Netzebenenschnitte des Kristalls K mit der Tangentialebene in K, und zwar in etwa 100millionenfacher Vergrößerung. Die Normalen in dieser Ebene auf KH in H sind also die abstandsreziproken Bilder der fast geradlinigen Hyperbeln der unteren Ebene und somit das proportional vergrößerte gewöhnliche (geometrisch ähnliche) Bild der Zonenschnittfigur (Gewebe) des Kristalls.

IV. Rechte Halbebene der Abb. I mit dem Interferenzkegel CKM, dessen großflächige Strahlenquelle bei M zu denken ist. Wenn φ, wie in den Abbildungen, groß ist, kann tg φ = OS nicht gleich sin φ = OJ = OP gesetzt werden, um die Braggsche Bedingung zu erfüllen. Man muß OS = tg φ mit cos φ als Korrekturfaktor multiplizieren, um sin φ zu erhalten. Oder man konstruiert OP nach IV aus OS und OK, trägt es an Stelle von OS in II oder an Stelle von m in III ein, um die zu den inversen Netzebeneabständen des Diagramms inversen Längen KH bzw. c zu gewinnen und mit deren Hilfe in der oberen Tangentialebene von I die Parallelen zu den Linien bzw. Hyperbeltangenten der unteren Tangentialebene zu ziehen. Dann ist dieses Netz um K in Fig. I das gesuchte photographisch getreue Bild des aufgenommenen Zonenschnittes des Kristallkörnchens K.

ähnlich (enantiomorph). Das Fehlen der Inzidenzen in den nicht vollständig regulären (quadratischen oder hexagonalen) Zonenschnitten ist, wie hervorgehoben, im Sinne der Feinheit der Differenzierung oft ein Vorteil, ganz besonders auch hinsichtlich der Genauigkeit der Vermessung. Zu seiner Ausnutzung gehört allerdings Übung. In gewöhnlichen Punktdiagrammen von Einkristallen fehlt dieses höchst empfindliche Kriterium völlig. Es kann dort auch nicht durch schwach konische Primärstrahlenbündel hervorgebracht werden, da jede Linie der Zerfallfigürchen wie auch der Vielfachschnittpunkte von Primärstrahlen stark verschiedener Einfallswinkel des Weitwinkelbüschels erzeugt wird.

Die in den Unterschriften der Tafeln IV und V angegebene Unterscheidung der polarreziproken und diagrammreziproken Gewebebilder und die morphologische Identität des polarreziproken Bildes mit dem Original läßt sich noch durch folgende Charakterisierung erhöhen: Das polarreziproke Bild entsteht aus dem primären Gewebe dadurch, daß die Lote vom Pol aus auf die Seiten der zu invertierenden Kernzellen zu Seiten der reziproken Kernzelle gemacht werden, nachdem man ihre Länge um einen für das ganze Gewebe gemeinsamen, aber beliebigen Inversionsradius reziprok gemacht hat, während die Lote im diagrammreziproken Bilde Lote bleiben, aber ebenfalls inverse Länge bekommen, so daß also nur der Abstand der Zellseiten invertiert und in den Figuren durchweg vergrößert wird, weil der Inversionsradius größer als die Primärlote gewählt wurde. Nur in Fig. V, IV, ist er gleich dem größten Lot des Grundquadrates (001) genommen worden. In den Fig. IV und V, V ist der Inversionsradius die mittlere Proportionale zwischen den beiden Loten vom Pol auf die gegenüberliegenden Seiten der strichpunktierten Primärzelle. Das hat zur Folge, daß die polarreziproke Zelle (gestrichelt) gleichen Flächeninhalt hat wie die primäre, die diagrammreziproke aber einen etwas größeren.

Die Erläuterungen auf Tafel VI zu Fig. IV können noch dahin ergänzt werden, daß die Errechnung von $OP = \sin \varphi$ aus $OS = \operatorname{tg} \varphi$ auch ohne Kenntnis des Scheitelpunktes S der Hyperbel erfolgen kann, wenn man O mit zwei beliebigen Punkten U der Hyperbel verbindet und diese Radiusvektoren r nennt. Es gilt dann für zwei durch die Radiusvektoren r' gekennzeichnete Punkte der Parallelen zu der Scheiteltangente in S folgende Hyperbelgleichung:

$$\frac{1}{r'} - \frac{1}{r} = 1 .$$

Die Reduktion von OS auf OP ist eine Transformation der Hyperbel auf unendlich schwache Krümmung bzw. unendlich große Halbachse OK bei konstant gehaltenem $OJ = \sin \varphi$.

Wählt man als Punkte U die Schnittpunkte U der Hyperbel mit einer anderen Hyperbel, so gewinnt man gleich zwei Ecken der gesuchten unverzerrten Kernzelle.

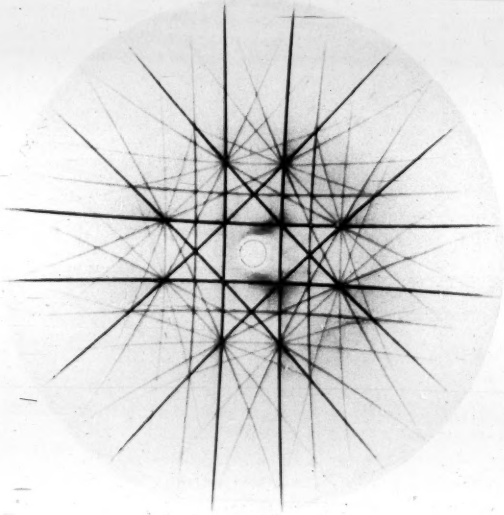
Zusammenfassung

Ein Vorwärts-Weitwinkeldiagramm ist ein reziprokes Bild des aus wenigen Hauptnetzen (001), (011), (012) ... bestehenden „Gewebes" einer Zonenschnittfigur. Die Konfiguration dieser Einzelnetze, von denen jedes seinem Originalschnitt geometrisch ähnlich ist – innerhalb eines Bildwinkels von etwa 15° deckungsfähig genau – wird für die Zwecke der geometrischen Analyse beschrieben. Die perspektiven Ähnlichkeiten der Interferenzfiguren mit dem abgebildeten Zonenschnitt berechtigen zu der Benennung Atomgewebemikroskopie mit 10^8facher Vergrößerung und einer Auflösung von 10^{-10} bis 10^{-11} cm.

Freiburg i. Br., Forschungslaboratorium des Verfassers.

(Eingegangen 20. Juni 1940.)

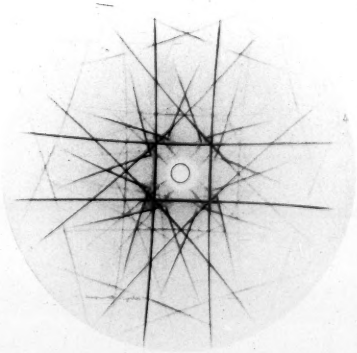
NaCl (001)



Abbildungsverkleinerung: 0,85. Halber Primärstrahl-Kegelwinkel: 35°.

Fig. 17.

Al (001)



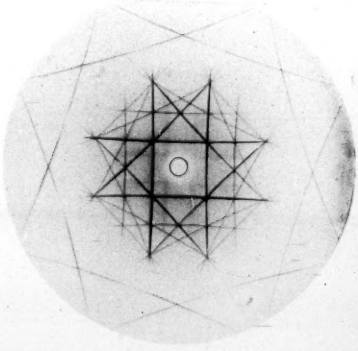
Abbildungsverkleinerung: 0,6.

Primärkegel: 30°.

Fig. 18.

Auftreten starker Nebenzonenlinien, von denen in Fig. 17 trotz des größeren Primärkegelwinkels nichts erkennbar ist.

Al (001)



Primärkegel: 15°.

Fig. 19.

Auch bei diesem kleinen Kegelwinkel sind noch Nebenlinien vorhanden, die bei *NaCl* nicht auftreten.

NaCl (111)

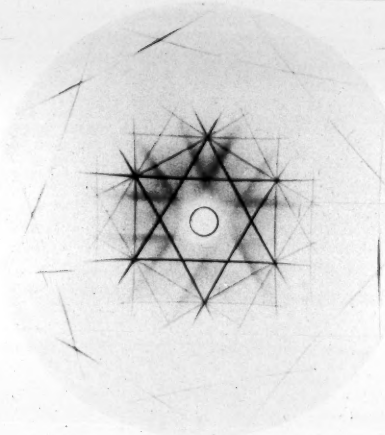


Fig. 20.

Al (111)

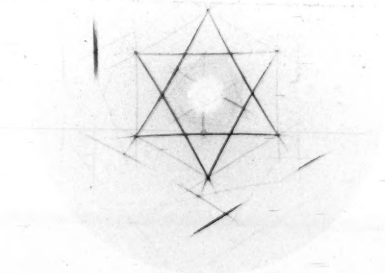


Fig. 21.

Gemeinsame Angaben über alle Aufnahmen: Strahlung: *Sb-K*; Filter: *Cd*; 0,15 mm; Brennfleck: 1 qcm; Erregung: 110 kV, 3 mA; Expositionen: 30–90 min; letzteres nur bei den zu dicken Kristallen Fig. 20 und 24, deren Aufnahmen daher eine weit übertriebene Intensität des Bremsspektrums zeigen. Die beiden zentralen Flecke im Polgebiet der Fig. 17 sind Abblendungsfehler. Die Kristalle der Fig. 17 und 18 besaßen optimale Dicke von 0,5–1 mm und zeigen auch auf den Originalen keine Spur von Bremsspektrum. Wiederholung der mißlungenen Aufnahmen war der Zeitumstände halber nicht möglich, soll aber nachgeholt werden. Die kristallographischen Indizes am Kopf jeder Tafel geben die Durchstrahlungsrichtung der Primärstrahlkegelachse an, die mit der Zonenachse zusammenfällt. Die oberen Diagramme jeder Tafel sind Aufnahmen von Steinsalz, die unteren von Aluminium. Die Intensitätsangaben der schematischen Zeichnungen auf Tafel IX und X durch Strichdicke sind nicht genau.

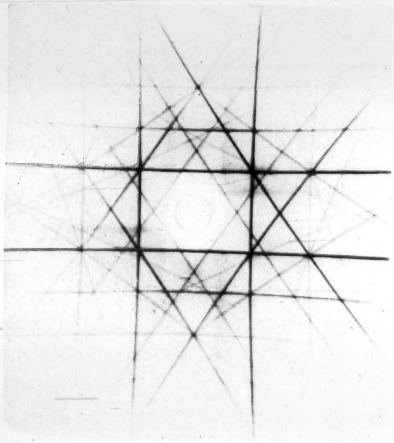


Fig. 22

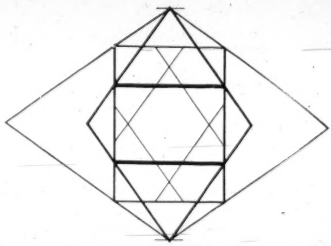


Fig. 23

Hauptkennzeichen für die Zone (011): Inzidenz der Ecken der beiden großten Rhomben und das Seitenverhältnis 1:2 des Kernrechtecks. Kennzeichen für Steinsalztypus im Vergleich zum flächenzentriert-kubischen *Al*-Gitter: Umgekehrte Helligkeit der ersten und zweiten Ordnung des Kernrhombus (Oktaederprojektion).

Al (011)

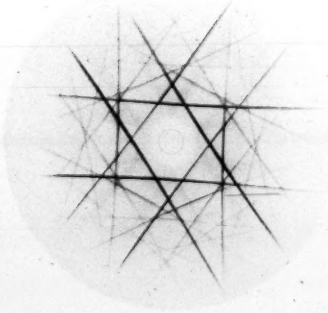


Fig. 24

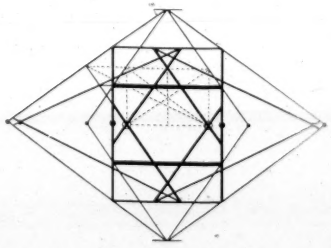


Fig. 25

Rekonstruktion des Originalgewebes durch Schiebung, wie in Fig. 15 beschrieben: Translation der vier Eckenpaare mit den schwarzen Punkten in die kreismarkierten Ecken des Kernrhombus, der unverändert in das rekonstruierte Bild übergeht. Die gestrichelte Figur ist nur ein Teil der gesamten Originalkonfiguration.

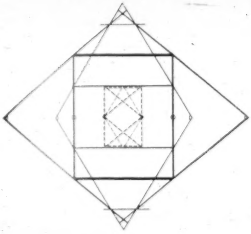


Fig. 26

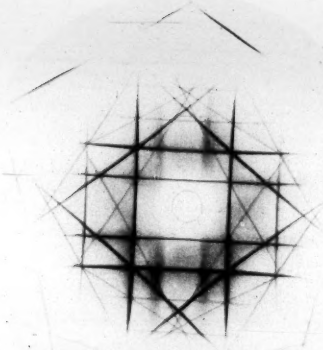


Fig. 27

Hauptkennzeichen für Zone (112): Seitenverhältnis des Kernrechtecks $2\sqrt{3}$ und Zerfallfigürchen an den Rhombusecken. Kennzeichen gegenüber *Al*-Gitter: Umgekehrte Helligkeit der zweiten Ordnungen der längeren Rechteckseiten. Geringere Helligkeit des Kernrhombus.

(112) *Al*

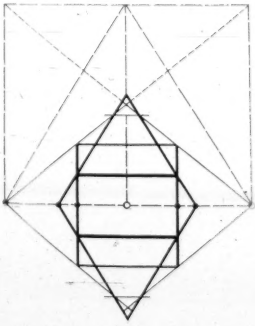


Fig. 28

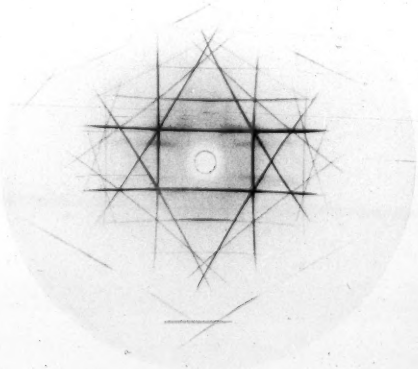


Fig. 29

Rekonstruktion des Originalgewebes durch Schiebung innerer Ecken in ein äußeres Paar, in Fig. 26 in ein inneres Paar, bis die entstehende Konfiguration die Höhe der kürzeren Seite des Kernrechtecks besitzt.

Über die Erzeugung von Emissionsspektren organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung

Von H. Schüler, H. Gollnow und A. Woeldike

Mit Tafel XI

Mitteilung aus dem Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem

Zusammenfassung: Es wird eine Gleichstrom-Glimmentladungsröhre beschrieben, die es ermöglicht, durch Anregung mit Elektronenstoß Emissionsspektren organischer Substanzen zu erzeugen. Als Beispiele sind mitgeteilt Spektren von Benzol, Chlorbenzol, Naphthalin und Azeton. Dabei zeigt sich, daß die durch Licht bzw. durch Elektronenstoß geschaffenen Anregungszustände der organischen Moleküle nicht identisch sind. Weiter zeigt sich, daß, falls durch Elektronenstoß Zerfall eintritt, für die einzelnen Substanzen charakteristische Zerfallsspektren beobachtet werden. Dabei konnten wir im Gebiet von 3150 bis 4050 Å Banden des *CO* beobachten, die bisher nicht beschrieben worden sind. Die Einordnung dieser Banden in ein Kantenschema wird mitgeteilt.

A. Experimentelle Anordnung

In spektroskopischer Hinsicht stehen in erster Linie für die Beurteilung gasförmiger Zustände organischer Moleküle die Ramanspektren zur Verfügung. Sie geben Auskunft über die Schwingungen in den Molekülen. Weiter sind eine große Zahl von Absorptionsspektren bekannt, die über die Schwingungen hinausgehend auch gewisse Kenntnisse über die Elektronenzustände vermitteln. So wurden Absorptionsfrequenzen vom äußersten Ultrarot bis tief in das Schumanngebiet hinein beobachtet. Auch liegen von einigen Molekülen Fluoreszenzspektren vor. Diese drei Methoden sind bedingt durch die Einwirkung von Licht auf die Moleküle. Dagegen sind Spektren organischer Moleküle – angeregt durch Elektronenstoß in der Glimmentladung – bisher einwandfrei nicht beobachtet worden. Anfänge liegen vor in einer Arbeit von Wiedemann und Schmidt[1]) aus dem Jahre 1895. Diese Autoren haben keine Spektren mit charakteristischen Banden beobachtet, sondern lediglich das verschiedenfarbige Aussehen ihrer Glimmentladung bei verschiedenen Substanzen beschrieben. Einen Fortschritt in dieser Beziehung brachte etwa 30 Jahre später eine Arbeit von McVicker, Marsh und Stewart[2]). Nachdem diese Autoren bei Entladungen mit Induktionsapparaten festgestellt hatten, daß die Dämpfe von Kohlenstoffverbindungen nur Zerfallsspektren lieferten, gingen sie dazu über, die Dämpfe organischer Moleküle mit Teslaströmen anzuregen. Sie erhielten so bei einer Untersuchung des Benzoldampfes ein Emissionsspektrum, das sie als Teslaluminiszenzspektrum des Benzols bezeichneten. Später ist dieses Spektrum von Austin und Black[1]), ebenfalls durch Teslaströme erzeugt, eingehender untersucht worden. Dabei bemerken die Autoren, daß sie mit elektrodenloser Entladung nur Zerfallsspektren erhielten, so daß also die Anregung mit Hilfe des Teslatransformators bisher der einzige Weg zu sein schien, Emissionsspektren des Benzols zu erhalten. Wie weit sich diese Methode nun auf andere Substanzen anwenden läßt, ist nicht bekannt, da trotz Ankündigung bis jetzt keine weiteren Ergebnisse veröffentlicht worden sind.

Die Verfasser vorliegender Arbeit sind nun an das Problem der Erzeugung von Emissionsspektren gasförmiger organischer Substanzen von ganz anderen Gesichtspunkten aus herangeführt worden. Temperaturmessungen aus dem Intensitätsverlauf von Bandenspektren, die in der Glimmentladung mit gekühlten Hohlkathoden[2]) erzeugt wurden, ließen nämlich erkennen, daß man bei kleineren Stromstärken mit Temperaturen im Entladungsraum rechnen kann, bei denen auch organische Moleküle nicht zerfallen. Damit war die wichtigste Voraussetzung für die Anregung von Emissionsspektren organischer Substanzen erfüllt. Es blieb nun noch die Frage offen, ob es möglich wäre, die Elektronengeschwindigkeit im Entladungsrohr so zu regulieren, daß neben der immer eintretenden Zerstörung der Moleküle auch genügend angeregte Moleküle entstehen, um die Emissionsspektren beobachten zu können. Wir haben uns nun davon überzeugt, daß in der positiven Säule unter entsprechenden Bedingungen diese Forderung erfüllt ist.

Die Herstellung einer geeigneten Entladungsröhre für die Beobachtung von Emissionsspektren organischer Substanzen bereitet allerlei Schwierigkeiten. Nach einer großen Zahl von Vorversuchen haben wir eine Entladungsröhre konstruiert, die uns für die Herstellung solcher Spektren recht geeignet erscheint. In Fig. 1 und 2 sind Seiten- und Vorderansicht maßstabgerecht wiedergegeben. Die Dimensionen der Röhre sind-

1) Wiedemann u. Schmidt, Ann. d. Phys. **56**, 18, 1895.
2) W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. Stewart, Phil. Mag. **48**, 628, 1924.

1) J. B. Austin u. I. A. Black, Phys. Rev. **35** I, 452, 1930.
2) H. Schüler u. H. Gollnow, Zeitschr. f. Phys. **93**, 611, 1935; H. Schüler u. Th. Schmidt, ebenda **96**, 485, 1935.

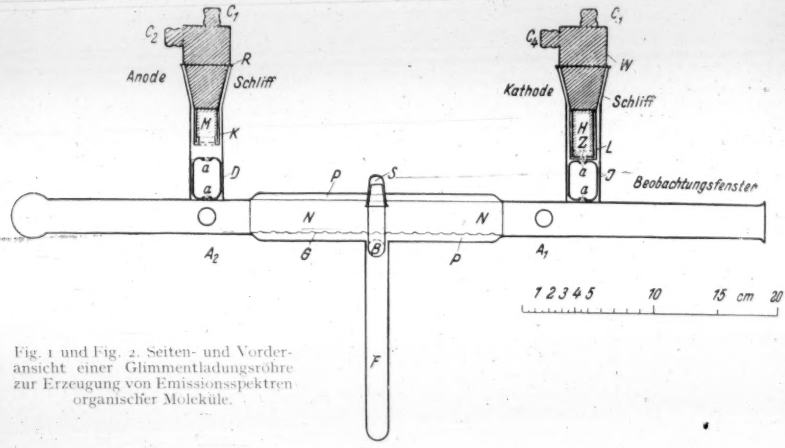


Fig. 1 und Fig. 2. Seiten- und Vorderansicht einer Glimmentladungsröhre zur Erzeugung von Emissionsspektren organischer Moleküle.

Fig. 1.

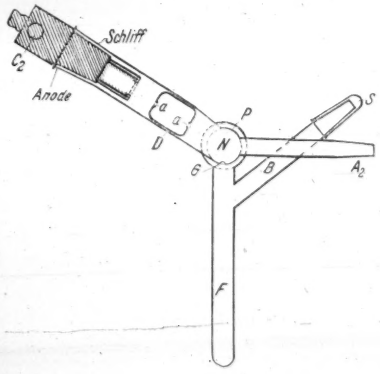


Fig. 2.

aus dem nebengezeichneten Maßstab zu entnehmen. Die beobachtete positive Säule (N) hat eine Länge von 28 cm und eine lichte Weite von 2,5 cm. In Ansatzröhren, die unter 45° seitlich angesetzt sind und in einem Schliff endigen, sind die konusförmigen Körper von Anode und Kathode untergebracht. Die Elektrodenkörper R (Anode) und W (Kathode) werden durch Zuführungen C_1 bis C_4 mit Wasser gekühlt. Dadurch wird eine Erwärmung des Schliffettes vermieden. Nach Entfernen des Schliffes S wird durch die Zuführung B der senkrechtstehende Ansatzstutzen F in der Mitte des Rohres mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt. Entsprechend der thermischen Eigenschaft der jeweilig untersuchten Substanz kann der Ansatzstutzen F mit flüssiger Luft, fester Kohlensäure, Wasser und ähnlichem gekühlt oder auch durch eine Heizvorrichtung entsprechend höher temperiert werden. Die aus F herausdampfenden organischen Moleküle gelangen in den Raum P und von dort durch die Öffnungen G in den eigentlichen Entladungsraum N. Diese Anordnung ist getroffen worden, damit die Moleküle möglichst gleichmäßig verteilt auf der ganzen Länge in den Entladungsraum hineintreten können.

In allen Glimmentladungen mit organischen Molekülen finden im Laufe der Zeit an den Elektroden vorwiegend an der Kathode Zersetzungen der Moleküle statt, und ein Niederschlag von elementarem Kohlenstoff wird beobachtet. Dieser gibt Anlaß zu disruptiven Entladungen, die das ruhige kontinuierliche Brennen in der Röhre stören und eine dauernde Überwachung der Röhre notwendig machen. Diese disruptiven Entladungen lassen sich durch folgende Elektrodenanordnung vermeiden (s. auch Fig. 1 und 2). Die eigentliche Kathode ist eine auf den Körper W aufgelötete Hohlkathode aus Eisen, deren Verschlußdeckel eine Öffnung Z von 5 mm Durchmesser hat. Die Außenwände des Hohlkörpers H und des Deckels sind soweit als möglich mit einer darübergeschobenen Hülle (L) aus Quarz bedeckt, um das Ansetzen der kathodischen Entladung außerhalb des Hohlkörpers zu unterdrücken. Denn sobald sich im Innern

von H Kohle gebildet hat, neigt das kathodische Glimmlicht dazu, an die Außenwände von H zu springen, solange sie unbedeckt sind. Dadurch würden dann starke Potential- und damit verbunden starke Stromschwankungen in der Röhre entstehen. Der Einbau des Quarzkörpers I mit den Einschnürungen a verhindert, da wir, wie später noch erläutert wird, ein Edelgas als Träger der Entladung benutzen, daß übermäßige Mengen von organischen Molekülen in das Innere der Kathode gelangen können. Die Anode M ist analog gebaut. Ein eiserner Hohlzylinder ist außen von dem Quarzkörper K so bedeckt, daß dieser auch den Rand von M umfaßt, da sich hier besonders gern wandernde Anodenbüschel ausbilden, die die Beständigkeit der Entladung stören. Der Quarzkörper D mit den Einschnürungen a hat hier die gleiche Bedeutung wie der Körper I vor der Kathode.

Bei längerem Brennen der Röhre beobachtet man an den Wänden des Entladungsraumes Niederschläge, deren Farben von den untersuchten Substanzen abhängen. Diese Niederschläge, die in der Glimmentladung entstehen und scheinbar Zerfalls- oder Aufbauprodukte der untersuchten Substanzen sind, stören an und für sich die Entladungen nicht. Es ist aber notwendig, bei Beschickung der Röhre mit einer anderen Substanz, den Belag zu entfernen. Die Reinigung ist nun recht umständlich und zeitraubend, weil die Niederschläge schwer löslich sind. Wir haben deshalb die ganze Röhre aus Quarz herstellen lassen[1]), und können so mit einem Luft-Leuchtgasgebläse die Röhre abbrennen und auf diese Weise innerhalb kurzer Zeit bequem und gründlichst reinigen.

Wir haben unsere ersten Versuche mit Benzol (C_6H_6) angestellt. Bei entsprechender Kühlung des Ansatzstutzens F wurde zuerst unter ständigem Abpumpen in strömendem Gas eine Glimmentladung in reinem Benzoldampf erzeugt. Es ließ sich nur bei hohem Potential – ungefähr 3000 Volt – eine Entladung aufrechterhalten. Die Entladung brannte unruhig, und es bildete sich sehr bald an den Wänden der Entladungsröhre ein sehr dichter, gelblichbrauner Belag. Das erhaltene Benzolspektrum war lichtschwach. Wir gingen deshalb zu einer Glimmentladung in Helium über, dem wir geringe Mengen von Benzoldampf zusetzten. Um nun den Benzoldampf ständig erneuern zu können, was sich ja bereits bei der Herstellung von Absorptionsspektren als notwendig erwies, haben wir die Röhre über die Ansatzstutzen A_1 und A_2 an einen Kreislauf gelegt, der schematisch in Fig. 3 dargestellt ist. Das Edelgas, das mit Benzoldampf „verunreinigt" ist, strömt durch A_1 in die Quarzkühlfalle R, wo durch Kühlung mit flüssiger Luft alle Substanzen bis auf das Edelgas und den Wasserstoff ausgefroren werden[1]). Das so weit gereinigte Edelgas gelangt dann durch eine dreidüsige Quecksilberzirkulationspumpe U in ein Quarzrohr V, das mit Kupferoxyd beschickt ist und von außen elektrisch geheizt wird. Hier wird dem Edelgas der Wasserstoff entzogen und, nachdem es eine zweite Kühlfalle T passiert hat, wo der Quecksilberdampf

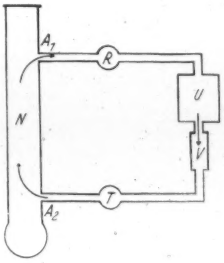


Fig. 3. Kreislauf (Schema) zur Entladungsröhre (Fig. 1 u. 2).

der Pumpe zurückgehalten wird, strömt das reine Edelgas wieder in den Entladungsraum. Dieser Prozeß wiederholt sich kontinuierlich während der ganzen Brenndauer. Damit ist erreicht, daß wir einerseits mit strömendem, sich stets erneuerndem Benzoldampf arbeiten, andererseits die Vorteile des Edelgases als Träger der Entladung ausnutzen können.

Bei Verwendung von Helium trat nun zwar das Benzolspektrum schon stärker heraus als in der Glimmentladung im reinen Benzoldampf, aber dafür machte sich störend der Grund des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums bemerkbar. Bekanntlich genügen bei Heliumglimmentladungen schon Spuren von Wasserstoff, um das kontinuierliche Wasserstoffspektrum erscheinen zu lassen. Diese Spuren von Wasserstoff sind in Entladungen mit Kohlenwasserstoffverbindungen, selbst wenn der Molekülzerfall durch Elektronenstoß äußerst gering ist, kaum zu vermeiden. Außerdem hat Helium noch die hier störende Eigenschaft, daß die Energie seiner

[1]) Wir sind dem Glasbläsermeister des hiesigen Instituts, Herrn Huber, für die Anfertigung dieser umfangreichen Röhre aus Quarz zu Dank verpflichtet.

[1]) Die Kühlfalle ist aus Quarz, denn auch hier würde das Entfernen der sich niederschlagenden organischen Substanzen bei Verwendung von Glas recht mühsam sein, während die Quarzkühlfalle sich im Luft-Leuchtgasgebläse bequem und gründlich reinigen läßt.

langsamen Sekundärelektronen in dem sehr weiten Bereich zwischen 0 und 20 Volt liegt und daher für die Anregung organischer Moleküle im allgemeinen zu hoch ist. Von allen anderen Edelgasen hat sich nun Krypton als das geeignetste erwiesen; denn wir beobachten hier kaum kontinuierliches Wasserstoffspektrum, da die Geschwindigkeiten der langsamen Sekundärelektronen im Bereich von 0 bis 10 Volt liegen. Die obere Grenze dürfte im allgemeinen für die Anregung organischer Moleküle ausreichend sein. Im Krypton haben wir nun bei einer Stromstärke von einigen Milliampère (5–20 mA) Emissionsspektren in Form von diskreten Banden und kontinuierlichen Spektren beobachtet. Im Vergleich zu den Angaben von Austin und Black (l. c.) hat unser Benzolspektrum eine Intensität, die 5–10mal größer sein muß als die Intensität der von Austin und Black erzeugten Benzolspektren.

Wir haben bisher unsere Spektraluntersuchungen lediglich mit Hilfe eines Hilgerquarzspektrographen mittleren Typus angestellt. Wenn wir nun in diesem Gebiet keine Spektren bei organischen Substanzen beobachten, so ist damit nicht bewiesen, daß keine Elektronenanregung der betreffenden Substanz möglich ist, sondern man wird zweckmäßigerweise die Emission im Schumanngebiet suchen müssen. Wir haben uns daher bei unseren Untersuchungen auf Substanzen beschränkt, die oberhalb von 2100 Å Emission aufweisen. Von diesen haben wir Benzol, Chlorbenzol, Naphthalin und Azeton hier für unsere Betrachtungen willkürlich ausgewählt.

B. Befunde

1. Benzol (C_6H_6)

Wir beobachten ein Emissionsspektrum mit diskreten Banden bei 2470 Å beginnend und bis etwa 3300 Å hinaufgehend (s. Fig. 4, Abb. 1). Unser Spektrum ist im wesentlichen identisch mit dem Teslaluminiszenzspektrum von Austin und Black (l. c.). Es dehnt sich etwas weiter nach Rot aus; denn Austin und Black geben als letzte Wellenlänge 3158 Å an. Außerdem sehen wir aber noch ein Kontinuum, das etwa von 2700 Å an sich bemerkbar macht und dessen Verlauf (langsames Abklingen) nach Rot bis in die Gegend von 4000 Å beobachtet wird. Austin und Black beobachten ein solches Kontinuum nicht. Man hat den Eindruck (s. auch Abb. 1), als ob das diskrete Bandenspektrum in das Kontinuum übergeht. In der Absorption werden ähnliche Bandenstrukturen im Gebiet von 2700 bis 2200 Å herunter beobachtet. In den Bereich zwischen 2470 bis 2700 Å, wo Emissions- und Absorptionsspektren sich überschneiden, haben Austin und Black eine Übereinstimmung der Bandenköpfe feststellen können.

Aus der Tatsache, daß unser Elektronenanregungsspektrum nicht das gesamte Gebiet der Absorption (bis 2200 Å) umfaßt, wird man zuerst, wie Austin und Black es auch bei ihrem Luminiszenzspektrum getan haben, schließen, daß die im Gasraum vorhandenen Benzolmoleküle das Spektrum zwischen 2470 und 2200 Å herausabsorbieren und so ein Beobachten der Emission verhindern. Dann müßten wir aber in unseren Aufnahmen im Helium, wo wir ja kontinuierliches Wasserstoffspektrum haben, in der Gegend von 2470 bis 2200 Å Benzolabsorption in diesem Kontinuum beobachtet haben. Da dies nicht der Fall ist, müssen wir annehmen, daß der Dampfdruck des Benzols in unserer Röhre zu gering ist, um meßbare Absorption hervorzurufen und müssen weiter schließen, daß die durch Licht erzeugten Anregungszustände der Benzolmoleküle nicht völlig identisch sind mit den Anregungszuständen, die durch Elektronenstoß geschaffen werden. Von einer eingehenden Diskussion der Befunde am Benzol, die sich aus Lichtabsorption, Fluoreszenz und Elektronenanregung ergeben haben, sei hier Abstand genommen, weil sie über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde. Wir werden an anderer Stelle darauf zurückkommen.

2. Chlorbenzol (C_6H_5Cl)

In Fig. 4, Abb. 2 ist das Emissionsspektrum des Chlorbenzols wiedergegeben. Im Chlorbenzol beobachten wir einige *CO*-Banden von 2600 Å an aufwärts. Es ist nicht ganz verständlich, wie *CO* in unsere Entladung kommt. Auf jeden Fall haben aber diese Banden mit dem Chlorbenzol nichts zu tun. Bei Benzol haben wir keine solchen *CO*-Banden gefunden. Neben schwachen diskreten Banden im Gebiete von 2350 bis 2230 Å finden wir beim Chlorbenzol starke Kontinua mit einem Maximum bei 2520 Å und einem anderen Maximum bei 2220 Å; das letztere könnte auch eine stark diffuse Bandengruppe sein, weil ihre Ausdehnung nach beiden Seiten eng begrenzt ist, im Gegensatz zu dem nach Rot gelegenen Kontinuum, welches sich auf der einen Seite bis ~2300 Å und auf der anderen Seite bis 2800 Å deutlich auf dem Spektrogramm abhebt. In der Absorption sind beobachtet: Banden mit Feinstruktur im Gebiete von 2760 bis 2420 Å und diffuse Banden von 2420 bis 2300 Å, daran anschließend nach Ultraviolett Kontinuum. Bei genügendem Chlorbenzoldampfdruck in unserer Röhre müßten wir also in dem Gebiet von 2760 bis 2420 Å in unserem Kontinuum Absorption diskreter Banden beobachten. Da das nicht der Fall ist, so ist auch hier wie beim Benzol der

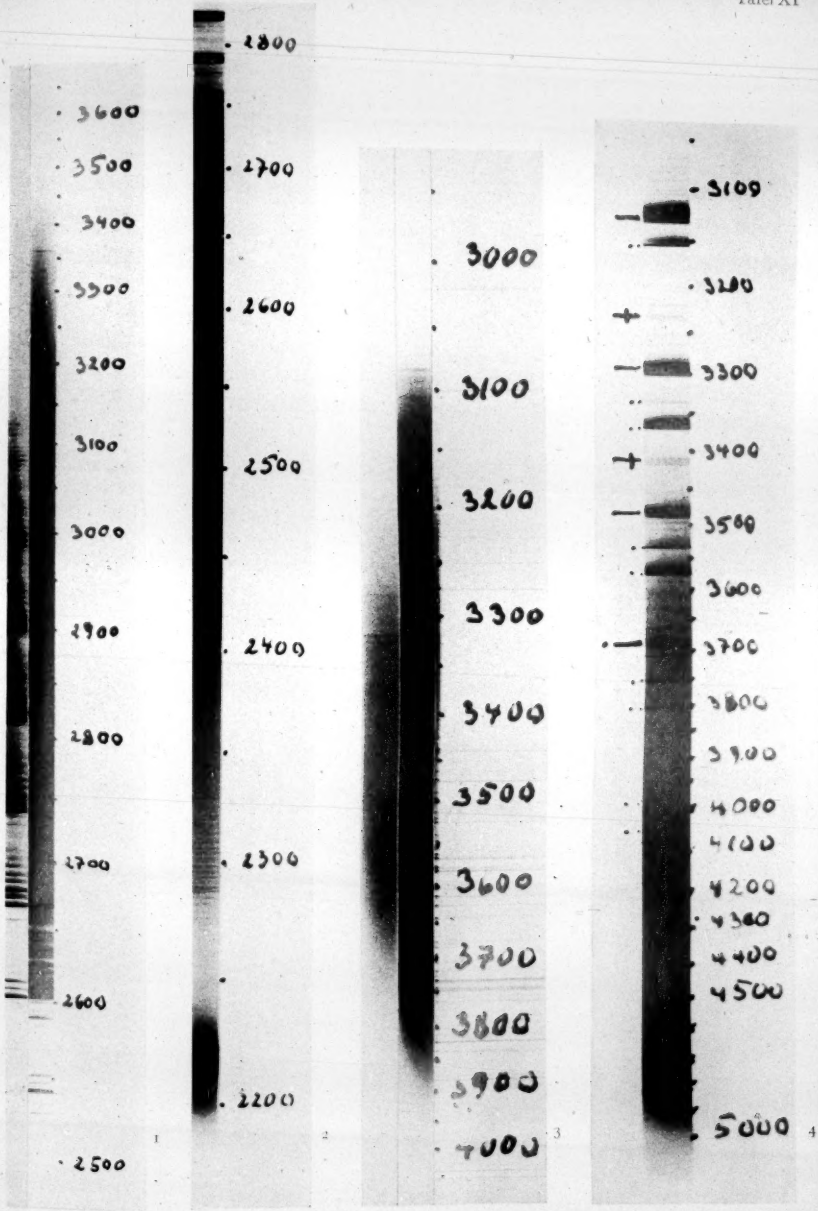


Fig. 4. Mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen aufgenommen und entsprechend vergrößert zeigen die Abbildungen folgende Spektren:
Abb. 1. Benzol (C_6H_6). Belichtungszeit 2 Std. Stromstärke 15 mA.
Abb. 2. Chlorbenzol (C_6H_5Cl). Belichtungszeit 3 Std. 20 Min. Stromstärke 15 mA.
Abb. 3. Naphthalin ($C_{10}H_8$). Belichtungszeit 50 Min. Stromstärke 7,5 mA.
Abb. 4. Azeton ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$). Belichtungszeit 3 Std. Stromstärke 5 mA.
(3. pos. Gruppe = |; 5 B Banden = +; Herzbergbande = !; neue Banden = :)
Da die Erscheinung der Spektren sich nicht immer in einer einzigen Reproduktion wiedergeben läßt, sind in Abb. 1 und 3 je zwei Spektren mit

Dampfdruck sehr klein, und wir können beim Chlorbenzol ebenfalls feststellen, daß zwischen der Anregung durch Licht und der Anregung durch Elektronenstoß charakteristische Unterschiede in den angeregten Molekülzuständen bestehen müssen. Weiter ergibt sich, daß die Unterschiede in den Emissionsspektren vom Chlorbenzol und Benzol auffallender sind als die Unterschiede in den Absorptionsspektren.

3. Naphthalin ($C_{10}H_8$)

Fig. 4, Abb. 3 stellt das Emissionsspektrum des Naphthalins dar. Es zeigt diskrete Banden im Gebiete von 2980 bis 3480 Å und ein Kontinuum mit einem Maximum bei ungefähr 3450 Å. Das sehr starke Kontinuum zeigt Ausläufer nach Rot bis 4000 Å und nach Violett bis 3050 Å. In der Absorption sind von 3200 bis 2820 Å Banden mit Feinstruktur, von 2820 bis 2100 Å diffuse Banden und ab 2100 Å Kontinuum bekannt. In dem Gebiet 3200 bis 2980 Å, wo Emission und Absorption sich überdecken, stimmen die Lagen der Bandenköpfe überein, soweit die Dispersion unseres Spektralapparates das in dieser Gegend festzustellen erlaubt. Irgendwelche Zerfallsbanden sind auf dem Spektrogramm nicht zu erkennen. Im Hinblick auf Benzol ist bei Naphthalin das kontinuierliche Spektrum viel stärker als die Emissionsbande, sonst ist der Unterschied zwischen Emission und Absorption bei Benzol und Naphthalin sehr ähnlich.

4. Azeton ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$)

Fig. 4, Abb. 4 zeigt das in unserem Beobachtungsgebiet liegende Emissionsspektrum des Azetons. Da nun das größte Absorptionsgebiet sich unterhalb von 1960 Å befindet, so werden wir erwarten müssen, daß auch unterhalb unserer Beobachtungsgrenze von 2100 Å eine weitere Emission des Azetons zu beobachten sein wird. Das von uns bemerkte Kontinuum stellt also demnach nur einen Teil der möglichen Emission des Azetons dar. Auf unserem Spektrogramm sehen wir zunächst ein Kontinuum, dessen Maximum ungefähr bei 4300 Å liegt, und das nach Rot zu bis 5200 Å, nach Violett zu bis 3400 Å auf unserer Platte zu beobachten ist. Im Vergleich zu der in der Gegend von 3000 Å beobachteten Absorption ist ähnlich wie beim Benzol und Naphthalin die Emission nach Rot hinausgeschoben. Außerdem finden wir nach Violett abschattierte Banden mit ausgeprägtem Bandenkopf. Die Lage dieser Bandenköpfe (auf dem Spektrogramm doppelt punktiert), die wir bisher nur roh bestimmt haben, ist:

λ	ν
3159	31646
3339	29940
3371	29656
3535	28280
3575	27964
3751	26652
3800	26308
3991	25049
4051	24678

Sie lassen sich in nachstehendes Kantenschema einordnen:

v' \ v''	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3	$\Delta\nu$	4
0	31646		29940		28280		26652		25049
		1706		1660		1628		1603	
$\Delta\nu$	1990		1976		1972		1974		
1	29656		27964		26308		24678		
$\Delta\nu$		1692		1656		1630			

Über den Ursprung dieser Banden läßt sich folgendes sagen: Nach dem Aussehen der Banden zu urteilen, handelt es sich um CO- oder CO^+-Banden. Schwingungsdifferenzen von der Größe, wie wir sie bei unseren Banden beobachten, werden auch beim CO und CO^+ beobachtet, und zwar im CO^+ beim $B^2\Sigma$-Term und im CO beim $a^3\Pi$-Term. In der nachstehenden Tabelle sind diese Schwingungsdifferenzen (für CO^+ entnommen aus Messungen an den ersten negativen Banden und für CO entnommen aus Messungen an der dritten positiven Gruppe) mit unseren allerdings noch ungenau bestimmten Schwingungsdifferenzen verglichen:

Banden	$\Delta\nu$			
CO^+	1668	1628	1571	1541
CO	1714	1683	1654	1626
Eigene	1700	1658	1629	1603

Unsere Schwingungsweiten liegen zwischen denen von CO und CO^+, vielleicht näher an denen von CO als an denen vom CO^+. Genaue Messungen unserer Bande werden entscheiden, welchem

Spektrum unsere Banden zuzuordnen sind. Wir möchten glauben, daß unsere Banden von einem Zerfallsprozeß des Azetons in unserer Glimmentladungsröhre herrühren. Es entstehen dabei offensichtlich *CO*-Moleküle, die bevorzugt in bestimmten Elektronenzuständen angeregt sind. Die neuen Banden geben die Möglichkeit, einen bisher unbekannten Elektronenterm des *CO* festzulegen. Von anderen *CO*-Banden sehen wir die dritte positive Gruppe (gekennzeichnet auf Fig. 4 durch einen Strich), die 5 *B*-Banden (gekennzeichnet durch ein Kreuz) und die Herzbergbanden (gekennzeichnet durch einen Strich-Punkt), die im Gegensatz zu unseren Banden dem normalen Leuchten der *CO*-Verunreinigung entsprechen, also unmittelbar mit dem Zerfall nichts zu tun haben.

Die Beobachtung unserer Banden und ihre Deutung als Zerfallsspektrum im Azeton führten nun dazu, auch andere Ketone auf unsere Banden hin zu untersuchen. Beim Diäthylketon ($C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$) erhielten wir folgendes Bild: Es fehlt das Kontinuum, das beim Azeton beobachtet wird. Die Emission muß unterhalb von 2100 Å liegen. Auch hier beim Diäthylketon finden wir in gleicher Weise bevorzugt angeregt unsere Banden. Dagegen zeigen sich beim Azetophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$) unsere Banden nicht. Dafür treten hier die Cameronbanden im Gebiet von 2260 bis 2580 Å bevorzugt angeregt auf. Offensichtlich sind die an das *CO* gebundenen Radikale bestimmend für das Entstehen angeregter Terme der *CO*-Moleküle. Beim Azeton sowie beim Diäthylketon sind die beiden Radikale gleich. Beim Azetophenon sind dagegen die beiden Radikale verschieden. Die Differenzierung beim Auftreten verschiedener *CO*-Spektren kann nicht mit einer Änderung der Anregungsbedingung in der Entladungsröhre erklärt werden, weil in allen drei Fällen Krypton als Trägergas der Entladung benutzt wurde. Wir müssen also die bevorzugte Anregung gewisser Banden der *CO*-Spektren als typisch für bestimmte Ketonmoleküle betrachten. Ähnlich wie beim Zerfall zweiatomiger Moleküle bei einem Atom ein angeregter Zustand entstehen kann, so entsteht hier ein Molekül (*CO*) in einem angeregten Zustand, der bestimmt wird durch die Elektronenverteilung des zerfallenden Ausgangsmoleküls.

Wir können also mit unserer Entladungsröhre nicht allein die durch Elektronenstoß entstandenen Emissionsspektren organischer Moleküle beobachten, sondern auch gleichzeitig Aussagen über den Zerfallsvorgang machen, der charakteristisch für die einzelnen Moleküle ist.

Abschließend möchten wir Herrn Dr. Rogowski danken für seine Ratschläge bezüglich Fragen der organischen Chemie, die während der Untersuchung auftauchten.

Die für die Untersuchung benötigten Edelgase hat uns die Firma Griesogen, Frankfurt a. M., freundlicherweise kostenlos zur Verfügung gestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Die Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Berlin-Dahlem, 24. Juli 1940.

(Eingegangen 2. August 1940)

Ultraschallabsorption in Gasen

Von Hans H. Keller

§ 1. Über Ultraschallabsorption in Gasen liegen für höhere Frequenzen bisher nur wenige Messungen vor. Insbesondere ist die Absorption bei höheren Drucken noch nicht untersucht worden. Hier ist die von O. Petersen[1]) entwickelte Meßmethode geeignet, weitere experimentelle Daten zu ermitteln. Diese Methode beruht im Prinzip darauf, daß das von einem Spalt herrührende und durch eine Linse parallel gemachte Licht in y-Richtung durch ein laufendes ebenes Schallfeld hindurchgeht, welches sich selbst ungefähr in x-Richtung fortbewegt (Fig. 1). Da das Schallfeld optische Inhomogenitäten im Gas erzeugt und dadurch wie ein Gitter mit der Konstanten λ wirkt (λ = Schallwellenlänge), so wird in ihm Licht abgebeugt. Direktes und gebeugtes Licht werden durch eine weitere Linse in deren Brennebene gesammelt. Durch einen dort angebrachten Spalt *Bl* wird nur das in die erste Ordnung gebeugte Licht hindurchgelassen. Mit diesem Licht wird das Schallfeld photographiert. (Eine Art Schlierenmethode.)

Nach David[2]) ist das am Schallort in die erste Ordnung abgebeugte Licht proportional der dort vorhandenen Schallenergie. Durch Photometrierung des Schallbildes kann also auf einfache Weise der Intensitätsabfall des Schallfeldes gemessen werden.

Der Versuchsaufbau ist im allgemeinen derselbe wie der von Petersen, zeigt aber für die

1) Otto Petersen, Entwicklung einer optischen Methode zur Messung von Ultraschallabsorption in Gasen und Flüssigkeiten. Physikal. Zeitschr. **41**, 29–36, 1940.

2) E. David, Physik. Zeitschr. **38**, 587, 1937.

endgültigen Messungen prinzipielle Abweichungen. Das Licht wird durch ein Blaufilter annähernd monochromatisch gemacht und geht von dem Spalt sp aus, auf welchem eine Wolframpunktlichtlampe durch einen achromatischen Kondensator abgebildet wird. Der Spalt hat zwei Backenpaare, welche senkrecht aufeinanderstehen und symmetrisch verschiebbar sind. Aus dem mit dem Achromat l_2 von 24 cm Brennweite parallel gemachten Lichtbündel wird dicht vor der Kammer durch einen breiten, in x-Richtung liegenden Spalt ein Bündel ausgeblendet, welches in z-Richtung etwa 1 mm schmaler ist als die lichte Höhe der Innenkammer. Dadurch werden störende Beugungen an den Kanten der Innenkammer vermieden. Hierbei können zwar Schallstrahlen aus dem durchleuchteten Raum herauslaufen, da sie aber bei dieser Anordnung nach Reflexion an der Kammerwand auch wieder hineinlaufen, ist der Fehler minimal. Das untersuchte Gas befand sich in zwei Kammern der inneren Schallkammer[1]), in welcher das Schallfeld läuft, und der sie umgebenden Druckkammer. Als günstigstes Dichtungsmaterial für die Druckkammer hat sich der sog. Idealgummi erwiesen. Die äußeren drucksicheren Glasscheiben liegen etwas schräg zum Strahlengang, um störende Reflexionen zu vermeiden. Die Innenkammer soll hauptsächlich den schallfeldzerstörenden Quarzwind verhindern und dient auch zur Führung schräger Schallstrahlen. Sie besteht aus einem an drei Seiten offenen Messingkästchen. Die zwei in y-Richtung liegenden Öffnungen werden durch polierte Glasstreifen verschlossen. Die vordere Öffnung bildet eine Rechteckblende, welche nach allen vier Kanten etwa $^1/_2$ mm kleiner ist als die Innendimension der Kammer. Gegen diese Blende liegt der Quarz. Dadurch wird erreicht, daß wenigstens anfangs das Schallfeld die Kammer nicht berührt. Vor der Hinterfläche der Kammer liegt Watte zur Verhinderung von Schallreflexion. Beide Kammern können gemeinsam um die z-Achse mittels eines Hebels geschwenkt werden, um den für die Braggsche Bedingung $\beta = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{\Lambda}$ erforderlichen Winkel β zwischen Schallfronten und einfallenden Lichtstrahlen einzustellen. Der Quarz ist derselbe wie der von Petersen und wird ebenso gehaltert. Jedoch wird er durch einen Dreipunktsender mit der Röhre RE 134 fremderregt. Anodenspannung und Strom betragen 240 Volt bzw. 14 mA. Die Ankopplung erfolgt durch einen Drehkondensator von 250 cm Kapazität. Der Achromat l_3 hat 13,5 cm Brennweite. Die vier Backen des Spalts Bl sind einzeln verstellbar. Während sp durchschnittlich 3 mm lang und 0,1 mm breit war, waren die entsprechenden Dimensionen von Bl 3 und 1,5 mm. Ein System von Blenden verhinderte, daß vagabundierendes Licht auf die Aufnahmeplatte kam.

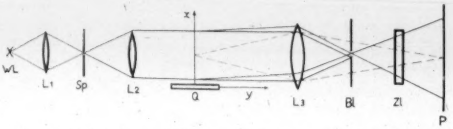


Fig. 1a. Optik der endgültigen Meßanordnung, Grundriß.

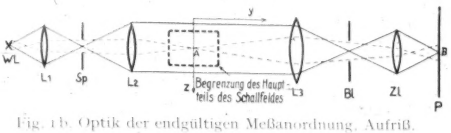


Fig. 1b. Optik der endgültigen Meßanordnung, Aufriß.

§ 2. Zur Aufnahme dienten Agfa-Isochromplatten, welche im Dunkeln geschnitten, eingelegt und entwickelt wurden. Nach eingehenden Versuchen wurde schließlich in normalem Glyzinentwickler 5 Minuten unter ständigem Schaukeln entwickelt. Auf einer Platte befanden sich gewöhnlich neben den Schallfeldaufnahmen drei verschieden lang belichtete Reihen von Intensitätsmarken, welche mit Hilfe eines schnellrotierenden Sektors gedruckt wurden. Genau wie bei der Schallfeldaufnahme wurde hier das blaugefilterte Licht einer Punktlichtlampe verwandt. Die Belichtungszeiten differierten höchstens um den Faktor 4. Vorversuche zeigten, daß selbst bei einem Belichtungsverhältnis von 1 : 40 die Plattengradation dieselbe bleibt, obwohl sich dann der Schwarzschildeffekt erheblich bemerkbar macht. Für die Auswertung ist aber nur die Erhaltung der Gradation nötig. Erniedrigungen bis 8 Proz. konnten nur dadurch erzielt werden, daß man den Sektor extrem langsam umlaufen ließ; etwa eine Belichtung in 5 Sekunden. Dies ist wichtig für die spätere Kritik der Braggschen und Schwenkaufnahmen. Die Schwärzung wurde durch ein Koch-Goossches Registriermikrophotometer ermittelt. Die Art der weiteren Auswertung richtete sich dann meist nach der Stärke des Streulichtuntergrundes der Aufnahmeplatten, war im Prinzip aber wie bei Petersen. Streulicht und Beleuchtung des Schallfeldes wurden zur Kontrolle auf derselben Platte aufgenommen.

1) Bei Petersen Strömungsfalle genannt, siehe auch dort Fig. 7 und 8. Das dort angegebene Koordinatensystem gilt auch hier.

Zeitweilig zeigte sich, daß der Intensitätsabfall nicht exponentiell war. Dieser Fall tritt einwandfrei auf bei sehr hohen Absorptionskoeffizienten und bei zu enger Ausblendung der ersten Ordnung. Der Spalt *Bl* wurde deshalb wesentlich breiter gemacht als die Breite der ersten Ordnung. An einer Aufnahmeplatte mit einer Serie von Feldern wurde festgestellt, daß der Grund in einer Unregelmäßigkeit der Plattenschichtdicke lag. In anderen Fällen war kein Grund zu ermitteln. Es zeigte sich aber, wenn die Schallfelder über einen besonders großen Intensitätsbereich ausgewertet wurden, daß dann die Krümmungen sich doch an eine große Gesamtgerade halten und nur bei kürzeren Stücken zu Fehlern führen. Der auswertbare Intensitätsbereich ist vor allem abhängig von der günstigen Wahl der Belichtungszeit und betrug intensitätsmäßig 1 : 4 bis 1 : 10. Einen guten Anhalt gaben hierfür die Intensitätsformeln der zitierten Davidschen Arbeit[1]).

Da das Streulicht unter Umständen stärker wurde als die Schallaufnahme, wurde größte Sorgfalt auf seine Unterdrückung verwandt. Dies geschah wie folgt: Nach Justierung der gesamten Anordnung und Reinigung der Kammern von Staub, wurden Linsen und die vier Glasscheiben mit Leder vorsichtig gereinigt. Durch mehrfaches Aufpinseln und Abziehen einer noch feuchten Kollodiumschicht wurden schließlich auch die restlichen Staubteilchen fast ganz entfernt. Gegen Kratzer und minimale Bläschen in l_3 waren die Aufnahmen sehr empfindlich. Nach vorsichtigem Zusammenschrauben der Kammer wurden die Gase möglichst langsam eingelassen. Fremdgase wurden durch Evakuieren oder Wechseln der Füllung beseitigt. Weil der Wasserdampf die Absorptionswerte stark beeinflußt, wurde er durch Phosphorpentoxyd in der Druckkammer entfernt. Der Gasdruck wurde an einem nachgeeichten Manometer auf $^1/_{10}$ kg/cm² genau ermittelt. Die Temperatur bewegte sich zwischen 18 und 22° C.

Der Quarz zeigte Rückwirkungen auf den Sender, welche sich in Zieherscheinungen beim Durchdrehen des Abstimmkondensators äußerten. Dies konnte dazu ausgenutzt werden, den Quarz verschiedene Energien abstrahlen zu lassen. Als Kontrolle diente hierbei das Anodenstrominstrument. Da sich beim Ziehen auch die Frequenz merkbar ändert, mußte diese gesondert gemessen werden. Abweichungen konnten auf $^1/_2$ Proz. genau festgestellt werden, was für diese Messungen genügte. Die Schallintensitäten waren stets so klein, daß nur die erste Ordnung zu beobachten war.

Wie schon erwähnt, wurde zur Vermeidung von Quarzwind die Innenkammer eingebaut. Durch Gasströmungen wird das ebene Schallfeld mit steigender Entfernung vom Quarz deformiert. Subjektiv beobachtet man dabei ein ständiges Wechseln und örtliches Umspringen der gröberen Schallstrahlen, alles überlagert von einem feinen Flimmern. Nach Anbringen der Innenkammer sieht das Schallfeld bei kleineren Schallenergien vollkommen ruhig aus. Steigert man die Schallenergie, so treten schließlich doch wieder Gasströmungen auf. Auf der Gegenseite war als Nachteil der Kammer zu erwarten, daß auch die Reibung des Schalls an den Kammerwänden nicht ohne Einfluß sei. Ein Versuch zeigte, daß bei $\alpha = 1$ eine 2 mm hohe Kammer einen 12 Proz. höheren Absorptionskoeffizienten ergab als eine 4 mm hohe Kammer. Da beide Effekte einen zu hohen Koeffizienten vortäuschen, wurde als endgültiger Kompromiß eine in z-Richtung 6 mm hohe und in y-Richtung 40 mm breite Kammer von der oben beschriebenen Bauart gewählt.

Es sei noch erwähnt, daß durch die Absorption der Schallenergie sich vor dem Quarz wahrscheinlich ein Temperaturgradient einstellt. Wärmeschlieren konnten aber nicht beobachtet werden.

§ 3. Da anfangs Stickstoffmessungen sich widersprechende Ergebnisse lieferten, wenn man die Bedingungen variierte, wurde auf Argon übergegangen. Von ihm ließ sich erwarten, daß der nach der klassischen Theorie errechnete Wert des Absorptionskoeffizienten experimentell bestätigt werden müßte, da wegen des Fehlens von Rotations- und Schwingungsenergie keine Relaxationserscheinungen und damit keine Erhöhung der Absorption auftreten kann. Unter Anwendung der Innenkammer wurden 48 Schallaufnahmen von Argon gemacht. Dabei wurde einerseits mit geringer und mit hoher Schallenergie gemessen und andererseits nur in Braggscher Stellung oder nach der Petersenschen Drehmethode aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Die durchgezogene Kurve stellt den theoretischen Wert von α dar. Die Aufnahmen in Braggscher Stellung unter hoher Energie, bei welchen auch Quarzwind zu beobachten war, ergaben, wie erwartet, zu hohe Absorptionskoeffizienten. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß die Gasströmungen und Wirbel mit wachsender Entfernung vom Quarz das Schallfeld stetig immer stärker deformieren und dabei verhältnismäßig immer weniger Licht ab-

1) E. David, Intensitätsformeln zur Lichtbeugung an schwachen Ultraschallwellen. Physik. Zeitschr. **38**, 587, 1937. Aus den Formeln (25) und (26) geht dort hervor, daß die Gesamtintensität der ersten Ordnung proportional dem Quadrat des Druckes ist. Im Bereich der geringen Genauigkeit wurde dies gut bestätigt.

gebeugt wird, was einer Absorptionssteigerung gleichkommt.

Bei den Braggaufnahmen mit geringer Energie war zu erwarten, daß durch eventuell noch

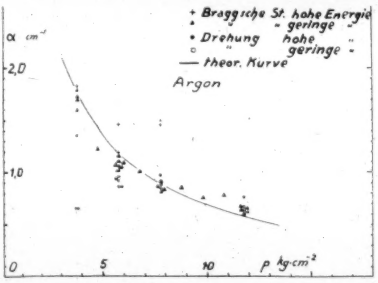


Fig. 2. Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden für den Absorptionskoeffizienten in Argon im Vergleich mit dem theoretischen Wert ($\nu_M = 4{,}25$ MHz).

vorhandenen geringen Quarzwind, durch Reibung des Schalls an den Wänden und durch Verunreinigungen des Gases eher zu hohe als zu niedrige Absorptionen gemessen werden würden. Im speziellen Falle des Argons sind durch Verunreinigungen allerdings keine Fehler zu erwarten, da, wie später auch bei allen anderen Gasen, Wasserdampf durch 20stündige Trocknung mit P_2O_5 beseitigt war, die sicher vorhandenen Stickstoffreste praktisch denselben Absorptionskoeffizienten haben und andere vielleicht spurenweise anwesende Gase die Absorption des einatomigen Argons nicht stören können. Wegen der ziemlich vielen, wenn auch im einzelnen kleinen Fehlermöglichkeiten, war es deshalb ziemlich überraschend, daß vor allem die Braggaufnahmen geringer Energie um den theoretischen Wert herum streuen. Diese gegenseitige Bestätigung von Theorie und Experiment dürfte als Hauptkriterium für die Richtigkeit dieser Meßmethode gelten.

Wie zu erwarten, zeigten die Drehaufnahmen nach Petersen bei hohen Energien wesentlich geringere Abweichungen als die entsprechenden unter Braggschem Winkel. Die Drehaufnahmen zeigten allgemein für geringere Drucke erheblich abweichende Werte. Dies dürfte daran liegen, daß dort die Streuintensitäten übermäßig groß werden und nicht mehr einwandfrei zu eliminieren sind. Außerdem war durch die von der Drehung herrührende intermittierende Belichtung der Platte schon ein Fehler von 8 Proz. zu erwarten. Da die Drehmethode überdies wesentlich umständlicher ist als die Messungen unter Braggschem Winkel, so wurde für alle folgenden Messungen an Gasen nur noch die letztgenannte Methode angewandt.

§ 4. In der Folge wurden noch Stickstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd und ein Kohlendioxyd-Wasserstoffgemisch untersucht. In allen Fällen handelte es sich um technische Gase, welche in Stahlflaschen erhältlich waren. Der Stickstoff enthielt etwa 1 Proz., das Kohlendioxyd $^1/_2$ Proz. Fremdgase. Mit Ausnahme des Ammoniaks wurden sie, wie erwähnt, getrocknet. Bei diesem wurde eine Trocknung mit $CaCl_2$ versucht, blieb aber in der Wirkung zweifelhaft. Bei ihm waren Messungen bei höheren Drucken eine Grenze gesetzt wegen der dann eintretenden Kondensation. Meßversuche an Wasserstoff scheiterten daran, daß wegen der geringen Refraktion und der hohen Schallgeschwindigkeit in H_2 die Intensität des abgebeugten Lichtes bei gleichem Druck viel kleiner als bei anderen

Tabelle I.

Absoluttdruck p kgcm^{-2}	Argon $\nu_M = 4250$ kHz α cm^{-1}	Stickstoff $\nu_M = 4220$ kHz α cm^{-1}	Ammoniak $\nu_M = 4275$ kHz α cm^{-1}	Kohlendioxyd $\nu_M = 4233$ kHz α cm^{-1}	Partialdruck p_{CO_2} kgcm^{-2}	$CO_2 + 8$ Proz. Hz $\nu_M = 4230$ kHz α cm^{-1}
1,77	—	—	1,43 ± 0,13	6,86 ± 0,2	1,63	34,8 ± 2
2,78	—	2,6 ± 0,22	1,32 ± 0,03	7,51 ± 0,3	2,50	39,4 ± 0,3
3,80	1,66 ± 0,03	1,5 ± 0,08	0,92$_3$ ± 0,02	7,00 ± 0,2	3,50	44,1 ± 2
4,82	1,20 ± 0,04	1,31 ± 0,12	0,77$_3$ ± 0,01	8,04 ± 0,02	4,45	?
5,84	1,06$_3$ ± 0,02	0,908 ± 0,05	0,656 ± 0,01	9,41 ± 0,03	5,37	46,1 ± 0,4
6,86	1,00 ± 0,04	0,89 ± 0,02	0,55$_4$ ± 0,02	10,15 ± 0,03	6,32	43,1$_5$ ± 1
7,85	0,84 ± 0,01	0,74 ± 0,02	0,49 bei p = 7,35	10,60 ± 0,13	7,23	40,3 ± 0,5
8,83	0,85 ± 0,04	0,68$_8$ ± 0,04	—	11,65 ± 0,03	8,13	38,4 ± 0,4
9,82	0,75$_5$ ± 0,04	0,66 ± 0,04	—	12,35 ± 0	9,04	34,9 ± 0,4
10,82	0,75$_5$ ± 0,04	0,62$_1$ ± 0,03	—	13,4 ± 0	9,95	33,5 ± 0,8
11,32	—	—	—	—	10,4	31,0 ± 1,5
11,42	—	0,62 ± 0,03	—	—	10,5	31,4 ± 0,5
11,62	0,61$_5$ ± 0,04	—	—	—		
11,80	0,63$_7$ ± 0,01	0,52 ± 0,02	—	13,9 ± 0,2		
12,87	—	0,48 ± 0,03	—	15,7 ± 0,2		

Gasen ist, so daß in dem zugänglichen Druckbereich nichts zu beobachten war.

Die Fig. 3, 4, 5 und 6 stellen die beobachteten Werte graphisch dar. Die durchgezogenen Kurven sind die experimentellen Mittelwerte davon.

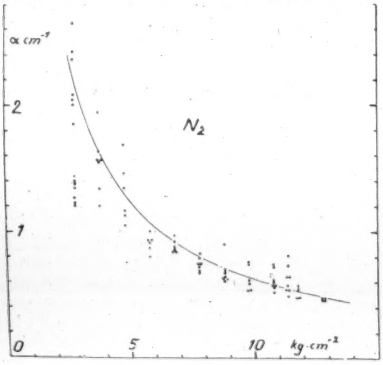


Fig. 3.

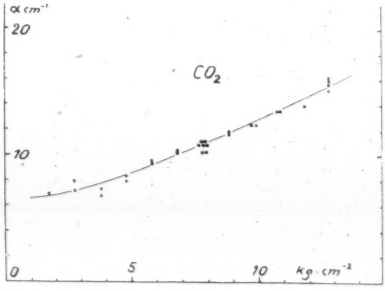


Fig. 5.

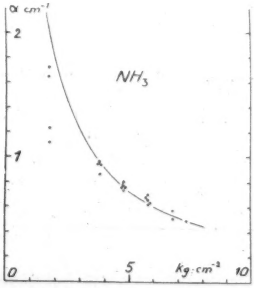


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. In Stickstoff bzw. Ammoniak gemessene Absorptionskoeffizienten bei der Frequenz $\nu_M = 4{,}22$ MHz bzw. 4,275 MHz.

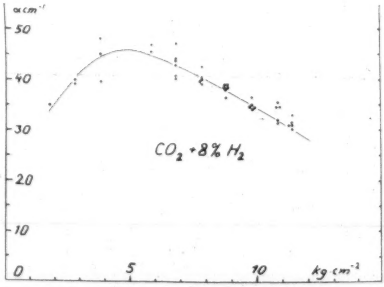


Fig. 6.

Fig. 5 und 6. In Kohlendioxyd bzw. einem Gemisch von Kohlendioxyd und 8 Volumproz. Wasserstoff bei der Frequenz $\nu_M = 4{,}23$ MHz gemessene Absorptionskoeffizienten.

Eine Übersicht ist in Tabelle I gegeben. In ihr sind die Mittelwerte für die bei den einzelnen Drucken gemessenen Absorptionskoeffizienten der Schallenergie α mit dem mittleren Fehler des Mittels angegeben. Wie am Anfang der Arbeit, so zeigte sich auch an den endgültigen Messungen, daß die Werte des Stickstoffs erheblich mehr streuen, als z. B. die unter ganz ähnlichen Bedingungen stehenden des Argons. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. Weiter muß erwähnt werden, daß Petersen nach seiner Methode einen einzelnen Wert für Stickstoff gemessen hat, der fast dreimal größer ist als der in dieser Arbeit angegebene. Diese Abweichung dürfte vielleicht durch die größeren Verunreinigungen des von ihm benutzten Gases verursacht sein.

§ 5. Die vorliegenden Schallabsorptionsmessungen wurden sämtlich bei fast derselben Frequenz, aber geänderten Drucken ausgeführt. Für theoretische Erwägungen ist es aber üblich, daß man für normalen Druck die Frequenz variiert. Bei gewissen Annahmen läßt sich aber ein Zusammenhang herstellen, so daß die beiden Möglichkeiten ineinander übergeführt werden können.

Als Grundlage für die Rechnung vorerst noch einige Ausführungen über die allgemeinen Vorgänge in einer Schallwelle. Betrachten wir nun ein Gasvolumen, welches klein gegen die Schallwellenlänge ist. Dann erfährt dieses, außer der hier nicht interessierenden Longitudinalbewegung, dauernd schnelle adiabatische Kompres-

sionen und Dilatationen. Gehen wir von dieser aufgezwungenen Volumenänderung aus, so verteilt sich z. B. die bei der Kompression zugeführte Energie in bestimmtem Verhältnis auf Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie. Bei der Kompression nimmt nur die Longitudinalkomponente der Translationsenergie unmittelbar Energie auf. Von hier aus verteilt sich die Energie mit gewissen Verzögerungen, die wir durch Relaxationszeiten τ_i festlegen, auf die anderen Freiheitsgrade. Dies hat zur Folge, daß die longitudinale Komponente der Translationsenergie bei der Kompression einen Überschuß und bei der Expansion einen Fehlbetrag hat. Da der Druck nur von der Translationsenergie abhängt, bedeutet dies, daß die Druckeinstellung in der Phase stets voreilt. Dadurch wird in einem p, V-Diagramm eine geschlossene Kurve im Sinne eines Energieverlustes durchlaufen, was sich als Schallabsorption äußert. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt durch die Zusammenstöße der Molekeln im Gas. Da diese Stöße bei konstanter Temperatur und geändertem Druck nur ihre Anzahl pro Sekunde proportional p ändern, gehen die τ_i umgekehrt proportional p. Denn nur die mit p gehende Anzahl der Zweierstöße ist wesentlich, da die im Einzelfall nicht wirksameren Dreierstöße wegen ihrer geringen Anzahl keine Rolle spielen. Also bei $T = \text{const}$ gilt für jedes τ_i

$$p \cdot \tau_i = \text{const}. \qquad (1)$$

In den folgenden Überlegungen seien Zustände verglichen, bei denen die Schwingungsdauer t einerseits und durch Druckänderung die Relaxationszeiten τ_i andererseits so geändert werden, daß die Quotienten ungeändert bleiben, also $\frac{t}{\tau_i} = \text{const}$ ist. Das heißt, die Einstellungsverzögerung des Gleichgewichts und damit die Phasenverschiebung des Drucks ist konstant. Daraus folgt, daß bei einmaligem Durchlaufen des Kreisprozesses von Kompression und Expansion in der Schallwelle ein konstanter Bruchteil der vorhandenen Gesamtenergie vernichtet wird, also pro Schallwellenlänge λ ein konstanter

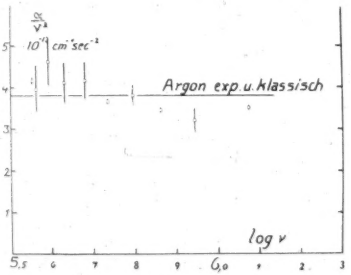


Fig. 7.

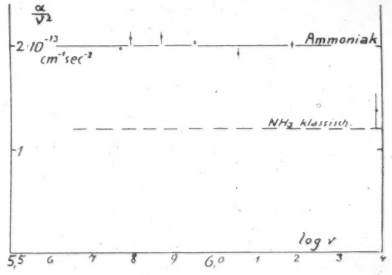


Fig. 9.

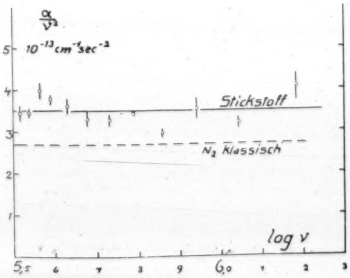


Fig. 8.

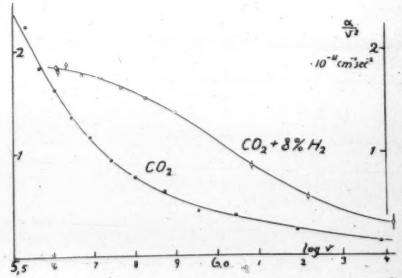


Fig. 10.

Fig. 7, 8, 9 und 10. Werte von $\frac{\alpha}{\nu^2}$ der untersuchten Gase, reduziert auf konstanten Druck $p_1 = 1$ kg/cm² und reduzierte Frequenz ν_1.

relativer Abfall erfolgt. Sei $\alpha = \alpha(\nu, p)$ der Absorptionskoeffizient der Energie zunächst als allgemeine Funktion von Schallfrequenz ν und Gasdruck p[1]) gegeben. Dann ist unter obiger Bedingung also $\alpha \sim \frac{1}{\lambda}$. Da nach Eucken und Mitarbeitern[2]) bei konstantem $\frac{t}{\tau_i}$ auch die Schallgeschwindigkeit V_s druck- und frequenzunabhängig ist, so ist dann auch

$$\alpha \sim \frac{1}{t} \quad \text{bzw.} \quad \alpha \sim \nu . \tag{2}$$

$\frac{t}{\tau_i} = \text{const}$ bedeutet also, daß $t \cdot p = \text{const}$ oder was damit gleichbedeutend ist:

$$\frac{\nu}{p} = \text{const}. \tag{3}$$

Aus Gleichung (2) und (3) folgt:

$$p \cdot \frac{\alpha}{\nu^2} = \text{const}. \tag{4}$$

Will man also einen unter dem Druck p_M bei der Meßfrequenz ν_M gemessenen Wert von α auf den Druck p_1 und die zunächst noch unbekannte reduzierte Frequenz ν_1 umrechnen, so gilt nach Gleichung (4)

$$\frac{p_1 \cdot \alpha(\nu_1 p_1)}{\nu_1^2} = \frac{p_M \cdot \alpha(\nu_M, p_M)}{\nu_M^2}$$

In den Fig. 7, 8, 9 und 10 ist das auf den Druck 1 kg · cm^{-2} umgerechnete $\frac{\alpha}{\nu^2}$ als Funktion der reduzierten Frequenz $\frac{\nu_M}{p_M}$ dargestellt. In ihnen geben die senkrechten Striche den mittleren Fehler des Mittels an. Die durchgezogenen Linien, welche für Ar, N_2 und NH_3 Waagrechte sind, bilden das experimentelle Mittel. Die waagrecht gestrichelten Linien geben für N_2 und NH_3 den nach der klassischen Theorie berechneten Wert von $\frac{\alpha}{\nu^2}$ an. Die für die klassische Formel

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{16\pi^2 \cdot \eta}{3 V_s^3 \cdot \varrho} + \frac{4\pi^2 \cdot (\gamma - 1)\varkappa}{V_s^3 \cdot c_p \cdot \varrho} \tag{5}$$

nötigen Daten[3]) wurden dem Landolt-Börnstein entnommen. Für Argon fällt, wie erwähnt, der klassische Wert mit dem experimentell ermittelten zusammen und beträgt $3{,}8 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm^{-1} sec^{-2}. Für Stickstoff ist der experimentelle Wert von $\frac{\alpha}{\nu^2}$ $3{,}5 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm^{-1} sec^{-2} und für Ammoniak $2{,}0 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm^{-1} sec^{-2}, das ist für Stickstoff das 1,3fache, für Ammoniak das 1,67fache des klassischen Wertes. Als Meßfehler können diese Abweichungen nicht gedeutet werden. Der Überschuß über den klassischen Wert beruht wahrscheinlich auf einer Verzögerung der Rotationseinstellung.

Man kann sich bezüglich der Größen von $\frac{\alpha}{\nu^2}$ noch folgende Überlegungen machen. Sei wieder $\frac{t}{\tau_i} = \text{const}$, dann erhält man aus den Gleichungen (2) und (4) sofort

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \tau_i \cdot \text{const}. \tag{6}$$

Aus den Euckenschen Dispersionsmessungen war nun bekannt, daß die Relaxationszeit des Kohlendioxyds durch Zusatz von Fremdgasen erniedrigt wird. Die Absorptionsmessungen an CO_2 und CO_2 + 8 Proz. H_2 bestätigen die Formel (6) qualitativ ganz eindeutig. Wie die Fig. 8 zeigt, konnte bei der reinen Kohlensäure das Gebiet des Wendepunkts der Kurve, in welchem $\frac{t}{\tau_i} = 1$ wird, meßtechnisch nicht erfaßt werden. Ein Versuch, dorthin zu extrapolieren, und unter Anwendung von Gleichung (6) durch Umrechnung die beiden Kurven zur Deckung zu bringen, gelingt nicht. Es ist dies eigentlich auch nicht zu erwarten, da einerseits so getan wurde, als ob der Wasserstoff im Gemisch nur die Relaxationszeit herabsetzt, ohne sonst Einfluß auf die Absorption selbst zu haben, und da andererseits die Messungen nicht genau genug sind. Beträgt doch der theoretisch zu erwartende Fehler schon 6 Proz. Nach den Dispersionsmessungen von Eucken und Mitarbeitern an CO_2, H_2-Gemischen konnte abgeschätzt werden, in welchem Bereich der Wendepunkt der Kurve liegen müßte. In der Tat wurde der Wendepunkt bei der verlangten Frequenz gefunden. Für CO_2 ist der Punkt, wie erwähnt, nicht zu ermitteln. Doch scheint er nicht mit den Euckenschen Messungen übereinzustimmen. Dies dürfte daran liegen, daß selbst kleine Verunreinigungen des Kohlendioxyds die Relaxationszeit stark herabsetzen und hier von Einfluß sind.

Da bei Stickstoff der experimentelle Wert von $\frac{\alpha}{\nu^2}$ wesentlich weniger über dem klassischen

1) α in [cm^{-1}]; p in [kg cm^{-2}].

2) Eucken, A., u. R. Becker, Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasgemischen auf Grund von Schalldispersionsmessungen (1934/35). Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **27**, 219, 235; **30**, 85; M. H. Wallmann, Die Einstelldauer der Schwingungswärme in CO_2 in Abhängigkeit von Fremdgaszusätzen und Druck. Ann. d. Phys. **21**, 671, 1934.

3) η = Koeffizient der inneren Reibung. $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. $\varkappa$ = Koeffizient der Wärmeleitung.

liegt als beim Ammoniak, ist, auch unter Berücksichtigung, daß sich deren Rotationsenergien wie 2 : 3 verhalten, unter Annahme der diskutierten ähnlichen Verhältnisse zu erwarten, daß nach Formel (6) bei NH_3 das τ größer ist als bei N_2. Dies ist plausibel wegen der größeren Rotationsquanten beim Ammoniak.

Zusammenfassung

Die von O. Petersen angegebene Methode zur Messung von Ultraschallabsorption in Gasen auf optischem Wege wurde weiterentwickelt. Durch Messungen an Argon konnte eine Art Eichung der Apparatur erreicht werden. So wie an Argon wurden auch an Stickstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd und einem Gemisch von Kohlendioxyd plus 8 Proz. Wasserstoff bei fester Schallfrequenz und variiertem Druck Absorptionsmessungen gemacht. An Hand von theoretischen Überlegungen werden die Ergebnisse auf Normaldruck und variierte Frequenz umgerechnet und diskutiert. Es ergab sich, daß Ar, N_2 und NH_3 die Forderung der klassischen Theorie $\frac{\alpha}{\nu^2} = \text{const}$ erfüllen. Der absolute Wert wich aber bei N_2 und NH_3 etwas ab, was als Relaxation der Rotationsenergie gedeutet wurde. An CO_2 und $CO_2 + H_2$ konnten die schon bekannten Relaxationen beobachtet und qualitativ gut mit der Theorie in Übereinstimmung gebracht werden. Meßtechnisch ist die Methode noch ausbaufähig.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut 1939.

(Eingegangen 26. Juli 1940)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

H. W. Droste, Die Lösung angewandter Differentialgleichungen mittels Laplacescher Transformation. Mit einem Vorwort von G. Doetsch. Gr.-4°. 35 Seiten. Mit 1 Fig. Berlin 1939. E. S. Mittler & Sohn. RM 5.—.

In klarer, leicht verständlicher und durch zahlreiche geschickt ausgewählte Beispiele stark belebter Darstellung wird die Anwendung der Laplaceschen Transformation auf die Integration linearer Differentialgleichungen erläutert, wobei die Beziehungen dieser Methode zu der rein heuristisch vorgehenden Operatorenrechnung von Heaviside in den Vordergrund gerückt und ihre gewaltigen Vorteile gegenüber jenem „symbolischen", aus sich heraus völlig unbegründeten Verfahren überzeugend zur Geltung gebracht werden.

Inhaltsübersicht: 1. Geschichtliches. 2. Grundzüge. 3. Berechnung einiger einseitig unendlicher Laplacescher Integrale. 4. Allgemeine Sätze über die Laplacesche Umwandlung. 5. Die Lösung verschiedener gewöhnlicher linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten. 6. Die Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung mit veränderlichen Koeffizienten und verschiedene Laplacesche Integrale mit Besselschen Funktionen. 7. Die Behandlung von partiellen Differentialgleichungen unter Randbedingungen mittels der Laplaceschen Transformation. 8. Anwendung der Laplaceschen Transformation auf die partiellen Differentialgleichungen der unbeeinflußten Doppelleitung. Anhang: Sammlung von Laplaceschen Integralen.

Der Schrift ist weite Verbreitung bei Physikern und Ingenieuren zu wünschen, die für die Behandlung einschlägiger Probleme eines zuverlässigen Hilfsmittels bedürfen, ohne sich mehr als unbedingt nötig in mathematische Einzelheiten vertiefen zu wollen. Harry Schmidt

H. Ertel, Elemente der Operatorenrechnung mit geophysikalischen Anwendungen. Gr.-8°. VI u. 133 S. Mit 8 Fig. Berlin 1940. Julius Springer. RM 7.50.

Die beiden ersten, fast die Hälfte des Gesamtumfangs ausmachenden Kapitel des Büchleins bieten, ohne irgendwo auch nur etwas tiefer einzudringen, eine durch einfache Beispiele erläuterte Zusammenstellung der bei Differentialgleichungen maßgebenden Begriffsbildungen bzw. eine Übersicht über die für geophysikalische Zwecke wichtig erscheinenden gewöhnlichen sowie partiellen Differentialgleichungen. Das dritte Kapitel legt die Grundzüge der Heavisideschen Operatorenrechnung dar. Als geophysikalische Anwendungen behandelt das vierte Kapitel: Elektronenbewegung in der Ionosphäre; elektrische Wellen in der Ionosphäre; harmonische Wasserwellen; stationäre Driftströme im homogenen Ozean; Eigenschwingungen abgeschlossener Wassermassen; Ausgleich von Salzgehaltsstörungen im Ozean durch Turbulenz; Wärmeleitung im Erdboden; nichtstationäre Driftströme im homogenen Ozean.

Harry Schmidt

K. W. Wagner, Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik. Gr.-8°. XIV u. 448 Seiten. Mit 126 Figuren. Leipzig 1940. Joh. Ambrosius Barth. Brosch. RM 27.60; geb. RM 29.60.

Der ebenso berechtigte wie begreifliche Wunsch des Praktikers nach möglichst weitgehender Vereinfachung und Schematisierung der für seine Belange in Betracht kommenden mathematischen Methoden hat der um die Jahrhundertwende entstandenen Heavisideschen Operatorenrechnung in

neuerer Zeit zu einer ständig wachsenden Verbreitung verholfen. Die Legalisierung dieses „symbolischen" Kalküls sowie die Aufdeckung seiner Gültigkeitsgrenzen kann lückenlos im Rahmen der Theorie der Laplaceschen Transformation geschehen, die an sich die Benutzung des Heavisideschen Operators völlig überflüssig macht, an Tragweite durchaus überlegen und letzten Endes nicht minder bequem rezeptmäßig anwendbar ist, die aber trotzdem bis jetzt der Bevorzugung der Heavisideschen Symbolik keinen wesentlichen Abbruch tun konnte.

Das vorliegende Buch von K. W. Wagner will die Operatorenrechnung dem Physiker und Ingenieur in einer Form nahebringen, die eine unbedingt zuverlässige Handhabung ohne ungewöhnliche mathematische Anforderungen zu gewährleisten vermag. Zu diesem Zweck wird im ersten Kapitel mit einer Erläuterung des Operatorbegriffs an Hand von Beispielen begonnen, die zugleich mit den Vorteilen des Verfahrens sehr bald auch seine zwangsläufig sich äußernden Schwächen überzeugend zum Bewußtsein bringen. Dadurch gelingt es — mit Worten des Verfassers gesprochen — den Leser genügend vorzubereiten, um die Notwendigkeit und den Sinn der im zweiten Kapitel gegebenen Neubegründung der Operatorenrechnung mittels der Laplaceschen Transformation und ihrer Umkehrung zu verstehen. Die folgenden Kapitel haben den weiteren Ausbau des Kalküls sowie seine Anwendung auf praktische Aufgaben zum Gegenstand. Einige funktionentheoretische Hilfsmittel sowie verschiedene sonstige Ergänzungen zu den Darlegungen des Haupttextes sind in einen Anhang verwiesen.

Ausführlichkeit und Anschaulichkeit bei der Behandlung allgemeiner Fragen, vor allem aber die sorgfältige Durchführung von überaus zahlreichen, zumeist der Elektrotechnik entnommenen Beispielen werden dieser Neuerscheinung eine dankbare Aufnahme sichern. Harry Schmidt

Erwin Lohr, Vektor- und Dyadenrechnung für Physiker und Techniker. 8°. XV und 411 Seiten. Mit 54 Figuren. Berlin 1939. Walter de Gruyter & Co. RM 18.—.

Wer Freude an streng systematischem und konsequentem Aufbau eines Lehrgebäudes hat, dem wird das Studium der ungemein anregenden und inhaltsreichen Darstellung der Vektor- und Dyadenrechnung von Lohr einen hohen Genuß bereiten. Lohr behandelt zunächst den Vektor als den Inbegriff seiner Projektionen auf allen möglichen Achsenrichtungen und rechnet mit ihm ausdrücklich als mit einer Größe, die gegenüber Änderungen einer willkürlich gewählten Basis invariant ist. Analog führt er anschaulich die Dyaden und alle weiteren extensiven Größen (Triaden, Tetraden usw.) als Gesamtheit ihrer „Projektionen" ein, womit er zugleich die systematische Verbindung mit der gewöhnlichen Arithmetik, Algebra und Analysis gewinnt. Daß er mit Verfolgung dieses Prinzips stark abweichen muß von der Stoffanordnung, die man aus den bisherigen Büchern über Vektorrechnung gewohnt ist, leuchtet ein; so wird z. B. das Vektorprodukt aus der Dyade entwickelt, und ähnliches.

Nach Behandlung der Arithmetik und Algebra der extensiven Größen folgt als zweiter Teil die Analysis extensiver Größen in einer Darstellung, deren Systematik aus den Überschriften der Unterabteilungen hervorgeht (1. Differentialoperationen, 2. Derivationen und Feldbegriff, 3. Derivationen von Vektorfeldern, 4. Integraloperationen, 5. Linien-, Flächen- und Raumintegrale, 6. Quellen und Wirbel, 7. Ermittlung des Vektorfeldes bzw. des Dyadenfeldes aus dem Quellenfeld und dem Wirbelfeld, 8. Sonderfälle von Quellenfeldern, 9. Vektorische Quellenfelder, insbesondere Wirbelfelder und wichtige Sonderfälle, 10. Äquivalenzen zwischen Quellen- und Wirbelfeldern). Der dritte Teil (von rund 160 Seiten) ist den Anwendungen gewidmet, auf die die Entwicklung in den beiden ersten Teilen zugeschnitten ist. In den behandelten Beispielen erkennt der Leser, wie wirklich mit den Vektoren, Dyaden und extensiven Gebilden noch höheren Ranges im einzelnen gerechnet werden kann. Die innerlich zusammenhängenden Abschnitte geben eigentlich in einem kurzen Streifzug durch die ganze Physik ein Kompendium der theoretischen Physik. Am Schluß des dritten Teils finden wir sogar einen Ausblick auf die Quantenmechanik.

Der reiche Inhalt in die knappe Form zusammengedrängt erfordert ein intensives Studium von dem, der ihn mit wirklichem Nutzen weiter verwenden will. Es verlohnt sich aber, dem Autor mit Eifer und Aufmerksamkeit zu folgen. Auch dem mit der Vektorrechnung vertrauten Fachgenossen wird das Buch von Wert sein.

Valentiner

A. Mittasch, Schopenhauer und die Chemie. V und 92 Seiten. Heidelberg 1939. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung. Preis RM 2.50.

Zu den Philosophen, die verhältnismäßig häufig vor den Augen von Naturwissenschaftlern Gnade gefunden haben, gehört A. Schopenhauer. Hier erhalten wir aus der Feder eines hervorragenden Chemikers der Gegenwart einen Bericht darüber, wie sich Schopenhauer seinerseits zu einem wichtigen Zweig der Naturwissenschaft, zur Chemie, gestellt hat. Man gewinnt einen interessanten Einblick in die Art, wie sich die Entstehung der Grundbegriffe der modernen Chemie im Kopf eines intelligenten und temperamentvollen Außenseiters gespiegelt hat. Naturgemäß ist Schopenhauers Stärke die Beurteilung allgemeinbegrifflicher Zusammenhänge, nicht die konkreter Tatsachen. So ergeben sich interessante Beiträge zur Bemühung um einen sauberen Begriff der Naturkausalität. Dagegen vermag Schopenhauer, wie so viele andere, nicht klar zu scheiden zwischen der Atomlehre als naturwissenschaftlicher Arbeitshypothese und der materialistischen Metaphysik, die sich meist mit ihr verband. Daher schüttet seine diesbezügliche Kritik der Zeitgenossen, so berechtigt ihr Ausgangspunkt ist, doch im allgemeinen das Kind mit dem Bade aus, und wird die Aufmerksamkeit des heutigen Lesers mehr durch ihren erfrischenden Ton als durch ihren sachlichen Inhalt fesseln. Es erhebt sich die Frage, ob es nicht von Nikolaus von Kues über Leibniz bis zu Kant und dem deutschen Idealismus Philosophen gibt, die der Wissenschaft der Gegenwart und Zukunft Wesentlicheres zu sagen haben als Schopenhauer. Jedenfalls müssen wir aber dem Verfasser dankbar sein für sein Bemühen, seinen Fachgenossen wieder etwas von dem philosophischen Geist zu vermitteln, ohne den die Naturwissenschaft nie entstanden wäre.

C. F. v. Weizsäcker

Ost-Rassow, Lehrbuch der chemischen Technologie. 21. Auflage. XII u. 1034 S. Mit 360 Abbildungen und 15 Tafeln. Leipzig 1939. Dr. Max Jänecke Verlagsbuchhandlung. RM 19.—, geb. RM 19.80.

Aus zwei Gründen erscheint es gerechtfertigt, auch die Kreise der Physiker auf dieses Buch aufmerksam zu machen. Zunächst einmal ist das behandelte Sachgebiet gar nicht so eng umrissen, daß man es als ausgesprochen „chemisch" bezeichnen könnte. Wie bei so vielen anderen Gelegenheiten zeigt sich auch in der Technologie, daß die Chemie kaum mehr von der Physik zu trennen ist. Man braucht nur an das Kapitel Apparatebau zu erinnern, um klarzumachen, welche Fülle eigentlich physikalischer Probleme von den Chemikern zum Beispiel bei der Übertragung eines Laboratoriumsversuches ins Große bewältigt werden muß. Mit der Entwicklung der Gas- oder Polymerisationsreaktionen, der Elektrochemie, Metallurgie usw. ist andererseits die Bedeutung der physikalischen Chemie so gewachsen, daß sie aus der chemischen Technologie nicht mehr wegzudenken ist. Darum betrachtet man es fast als selbstverständlich, daß in einem guten Lehrbuch wie dem vorliegenden diese Dinge im Vordergrund stehen und hinreichend genau behandelt werden. Auch für den technologisch interessierten Physiker wird deshalb die Lektüre einen Gewinn bedeuten. – Betrachtet man andererseits die große Vielfältigkeit des Stoffes, die in die meisten Sphären des menschlichen Daseins einzudringen vermochte und dort oft zu lebenswichtiger Bedeutung gelangte, so ist es verwunderlich, daß trotzdem eine so einheitliche Darstellung in dem für die Größe des Vorhabens kleinen Rahmen eines Lehrbuchs möglich ist. Und damit meldet sich wieder der alte Wunsch, ein ähnliches Werk zu besitzen, das vom Standpunkt des Physikers und für diesen und seinen Nachwuchs geschrieben ist. – Begonnen wird mit einem Kapitel Wärmeerzeugung, dann folgen Brennstoffveredlung, Kälteerzeugung, Wasser, Schwefelsäure, Kochsalz, Soda, Sulfat und Salzsäure, Kalisalze, Chlor, Stickstoffverbindungen, Handelsdünger, Tonerde, Mörtelbindestoffe, Glas, Tonwaren, Explosivstoffe, Fette, Öle, Zucker, Stärke, die biologische Eiweißgewinnung, Vitamine, Hormone, Auxine, Gärungsgewerbe, Zellstoff- und Kunstseide, Firnisse, Lacke, Kautschuk, Kunststoffe, plastische Massen, Farbstoffe, Pharmazie, Färberei, Gerberei und Metallurgie. Angeschlossen ist eine Übersicht der technischen Apparate und Verfahrensarten. Ein sehr umfangreiches Sachregister schließt den Band ab. Der Verfasser der ersten Auflagen, Ost, und sein Nachfolger Rassow haben das Buch als Wegweiser für den Studierenden und jungen Techniker bestimmt. Welcher Beliebtheit es sich aber auch sonst erfreut, beweist die Tatsache, daß es schon – ein Jahr nach der 20. – die 21. Auflage erlebt.

F. Rogowski

E. Stenger und H. Staude, Fortschritte der Photographie II. 552 Seiten mit 287 Figuren. Leipzig 1940. Akademische Verlagsgesellschaft. RM 44.— brosch., RM 46.— geb.

Die Akademische Verlags-Gesellschaft Leipzig hat in dankenswerter Weise soeben einen zweiten Sammelband über die neuesten Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und angewandten Photographie herausgebracht, welcher als Nachschlagewerk über die Zeitschriftenliteratur der letzten 10 Jahre angesprochen werden kann. Er schließt sich somit dem 1938 erschienenen Sammelband „Fortschritte der Photographie" an, wobei allerdings die ursprüngliche Begrenzung der Schriftenreihe, „Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie" zu behandeln, weiter gezogen werden mußte. Auch bei dem zweiten Band haben die Herausgeber Stenger und Staude es verstanden, ein abgerundetes Bild der Photographie zu geben und hierfür Mitarbeiter zu verpflichten, die in größeren Beiträgen über ihr Spezialgebiet eingehend berichten.

Wolff beschreibt alle für photographische Zwecke nötigen Lichtquellen. Die Abhandlung von K. Leistner gibt über den gegenwärtigen Stand der photographischen Optik in vorzüglicher Weise Auskunft, zumal für mehr als 100 Objektive schematische Schnittzeichnungen angegeben sind. Über photographische Entfernungsmesser war bisher nirgendwo referiert worden, der Beitrag von H. Sauer schließt damit diese Lücke. Über praktische, theoretische und schließlich Farbensensitometrie schreibt einer der Herausgeber, H. Staude. Mit den fundamentalen Problemen der Körnigkeit und des Auflösungsvermögens beschäftigt sich H. Frieser. Die photographischen Spezialgebiete, wie Infrarot-, Röntgen-, Stereo- und Mikrophotographie finden in Meidinger, Lüscher und Stade ihre sachkundigen Bearbeiter. Schließlich seien die Beiträge rein chemischen Inhaltes erwähnt: „Nitro- und Azetylzellulose als Schichtträger für photographische Emulsionen" von Lapp und „Die farbenphotographischen subtraktiven Mehrschichten-Verfahren" von Meyer. Diesem ausführlichen Beitrag wird speziell der Photochemiker bei dem derzeitig hohen Stand der Farbenphotographie in Deutschland ein besonderes Interesse entgegenbringen.

Jede der genannten Abhandlungen schließt zumeist eine Zusammenstellung der berücksichtigten in- und ausländischen Patentschriften und Gebrauchsmuster ab, während ein Namen- und Sachregister zum Schluß des Bandes ihn nebst zahlreichen Fußnoten zu einem ausgezeichneten Nachschlagewerk über die Zeitschriften- und Patentliteratur macht.

Dem Verlag, den Herausgebern und Mitarbeitern dieses Bandes gebührt dafür Anerkennung, daß sie ihn trotz der Kriegszeiten fertigstellten und in so ausgezeichneter Form vorlegten.

Rzymkowski

A. Thum und H.-R. Jacobi, Mechanische Festigkeit von Phenol-Formaldehyd-Kunststoffen. (Mitteilung der Materialprüfungsanstalt an der Technischen Hochschule zu Darmstadt.) VDI-Forschungsheft 396. DIN A 4. IV u. 39 S. Mit 136 Bildern und 8 Zahlentafeln. Berlin 1939. VDI-Verlag G. m. b. H. Brosch. RM 5.— (für VDI-Mitglieder RM 4.50).

Die seit langem in der Elektrotechnik verwendeten Kunstharzpreßstoffe sind seit mehreren Jahren auch als tragende Bauteile in den Maschinen-, Fahrzeug- und Flugzeugbau eingeführt. Da hier in erster Linie die mechanischen Eigenschaften interessieren, ist diesen im vorliegenden Bericht auf Grund ausgedehnter Versuche eine gründliche Behandlung gewidmet. Es handelt sich

um Untersuchungen der Festigkeit bei ruhender, zügiger und wechselnder Beanspruchung.

Die bei ruhender Beanspruchung auftretenden Nachwirkungserscheinungen sind wesentlich vom Gefügezustand des Harzes bestimmt. Die zügigen Festigkeitseigenschaften erweisen sich von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig. Der Druckelastizitätsmodul ist größer als der Zugelastizitätsmodul. Die bei wechselnder Beanspruchung durchgeführten Dauerversuche lassen den Einfluß der Herstellungsweise und der Zusammensetzung besonders deutlich erkennen. Eingepreßte Stahldrähte steigern bei nur 7 Proz. Gewichtserhöhung die Festigkeit annähernd bis auf das Dreifache.

Auch der Physiker wird in der Arbeit mit ihren vielen schönen Bruchbildern vieles ihn Interessierende finden. L. Schiller

The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Theorie, Konstruktion und Ergebnisse). Unter Mitarbeit von J. H. Bauer und E. G. Pickels, G. Boestad, E. O. Kraemer u. J. B. Nichols, O. Lamm, A. S. McFarlane, R. Signer. Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Wo. Ostwald. Band VII, XII und 433 Seiten, 154 Abbildungen im Text. Gr.-8°. Dresden und Leipzig 1940. Verlag Theodor Steinkopff. Preis RM 35.—, in Leinen geb. RM 37.—.

Svedberg gibt hier gemeinsam mit Mitarbeitern und Schülern eine Zusammenfassung seines Lebenswerkes, das der Trennung von Substanzgemischen im Ultrazentrifugalfeld gewidmet ist. Das Buch besteht aus vier Teilen. Der erste bringt die Theorie der Sedimentation im Schwerefeld. Svedberg selbst stellt die Theorie in elementarer Form dar, Pedersen entwickelt die „ausführliche Theorie". Der zweite Teil behandelt Konstruktion und Handhabung der Ultrazentrifuge (Grundlagen der Konstruktion von Svedberg, Einzelheiten der Konstruktion von Svedberg, Boestad, Pedersen; Bauer und Pickels beschreiben ihre Ultrazentrifuge mit Luftantrieb, die in New York entwickelt wurde). Der zweite birgt ebenso wie der dritte Teil „Meßmethoden" (Pedersen, Lamm, Kraemer) eine Fülle von Anregungen für den Experimentator. Jeder Leser wird sehr beeindruckt sein von der Unsumme experimenteller Arbeit, die im Physikalisch-chemischen Institut in Upsala geleistet wurde, um die bekannten großen Erfolge zu erzielen. Für den fernerstehenden Leser wird der vierte Teil, der die mit der Svedbergschen Ultrazentrifuge erzielten Ergebnisse enthält, der anziehendste sein, obwohl sein Inhalt im Gegensatz zu dem der vorhergehenden Abschnitte allgemeiner bekannt ist. Pedersen gibt eine ausgezeichnete Übersicht über die Arbeiten an Proteinen, die bekanntlich u. a. zu der Hypothese von Svedberg geführt haben, daß die Molekulargewichte Vielfache einer Gewichtseinheit sind. Ein kurzer Abschnitt über Pflanzenvirusproteine stammt von McFarlane. Die Untersuchungen an anderen organischen Kolloiden (mit Ausnahme der Eiweiße) werden (von Kraemer, Nichols, Signer, Pedersen) gesondert zusammengestellt.

Trotz der Vielzahl der Mitarbeiter ist das Buch, dank der Leitung von Svedberg, nicht uneinheitlich. Gelegentlich finden sich Wiederholungen. Dies wird den flüchtigen Leser kaum stören. Wer das Buch aber als Handbuch braucht, so wie es gedacht ist, wird sehr dankbar sein, stets an der zugehörigen Stelle alle Einzelheiten, die er sucht, vom Fachmann erläutert zu finden, ohne Rücksicht darauf, ob sie in ähnlichem oder anderem Zusammenhang schon berührt wurden. Für den Spezialisten ist das Buch unentbehrlich, aber sicher wird es auch darüber hinaus in weiten Kreisen mit großem Gewinn gelesen werden. K. Wirtz

G. Kirsch, Geomechanik. Entwurf zu einer Physik der Erdgeschichte. Gr.-8°. VIII, 151 Seiten. Mit 43 Abbildungen im Text. Leipzig 1938. J. A. Barth. RM 14.80, geb. RM 16.—.

Dieses Buch ist ein erster Versuch, auf dem Grenzgebiet zwischen Physik und Geologie eine Wissenschaft aufzubauen, welche einerseits physikalisch exakt fundiert ist und andererseits eine Vielfalt geologischer Erfahrungen ins einzelne gehend zu deuten vermag. Ausgangspunkt ist die Vorstellung von Joly, daß die Wärmeerzeugung durch radioaktive Stoffe unter der Erdrinde nicht-gleichmäßig, sondern in periodisch wiederkehrenden magmatischen Aufschmelzungen der unter der äußersten Kruste liegenden Schicht abgeführt wird. Kirsch untersucht die Strömungsverhältnisse in dieser Schicht und gelangt zur Annahme eines sehr ausgedehnten und schnellfließenden Strömungssystems während der entscheidenden Phasen. Dieses Strömungssystem liefert dann die Kräfte, die zur Erklärung der von Wegener angenommenen Kontinentverschiebung, der Gebirgsbildung und der Polwanderungen notwendig sind; mit den Schwankungen des Wärmestroms werden die Eiszeiten verknüpft.

Es liegt in der Natur eines Versuchs auf einem derartigen Grenzgebiet, daß er kaum eine hinreichend sachkundige Kritik finden kann. So fehlen dem Referenten die geologischen Kenntnisse, um zu prüfen, ob das Erfahrungsmaterial die Voraussetzungen der gemachten Annahmen und Abschätzungen wirklich liefert. Er muß sich darauf beschränken, hervorzuheben, wie anregend die Fragen und Vorschläge des Verfassers sind. Es ist ein großes Verdienst, zwischen den getrennten Ufern zweier Wissenschaften einen ersten Steg zu schlagen, und es ist zu hoffen, daß an seiner Stelle bald eine allgemein gangbare Brücke stehen wird. C. F. v. Weizsäcker.

Nachrichten

Dozenturen: Dr. Alfred Faeseler an der Universität Halle für Physik, Dr. Dr. Franz Spausta an der Technischen Hochschule in Wien für Chemie und Technologie des Erdöls.

Ernannt: Der ord. Professor der organischen Chemie an der Universität Greifswald Dr. Wolfgang Langenbeck in gleicher Diensteigenschaft an der Technischen Hochschule Dresden, der Oberregierungsrat Dr. Peregrin Zistler zum ord. Professor für Meteorologie an der Universität Berlin, der außerplanmäßige Professor für anorganische Chemie an der Universität München Dr. Egon Wiberg zum außerordentlichen Professor an derselben Hochschule.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Birmingham und Rektor derselben Sir Oliver Joseph Lodge (im 89. Lebensjahre).

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany